Проф. А. Голлеманъ.

547

## учевникъ

# ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМІИ

для студентовъ.

Авторизованный пороводъ съ 6-го нъм. изд. Л. В. Николаева.
подъ реданціей проф. М. М. Тихвинскаго.

Съ 35 рисунками нь текеть.



Изданіе "Сотрудника", Кіевъ. 1909.



Autorisierte Autlage.

Проф. А. Голлеманъ.

# ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМІЯ.



### LEHRBUCH

DER

## ORGANISCHEN CHEMIE

FÜR STUDIERENDE

AN UNIVERSITÄTEN UND TECHNISCHEN HOCHSCHULEN

VON

Dr. A. F. HOLLEMAN,

O. Professor der Chemie an der Universität Amsterdam.

SECHSTE, VERBESSERTE AUFLAGE

Mit zahlreichen Abbildungen.

LEIPZIG VERLAG VON VEIT & COMP. 1908

## **УЧЕБНИКЪ**

# ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМІИ

для студентовъ.

Авторизированный переводъ съ 6-го нем. изд. Л. В. Нинолаева.

подъ реданціей проф. М. М. Тихвинскаго.

1

Съ 85 рисунками въ текстъ.





Изданіе "Сотрудника". Ніевъ

1-00	пъмецк.	изд.	вышло	ВЪ	1898	году
2-00			19		1902	99
3-60	99.	99	49		1904	39
4-00	B	10	77		1905	27
5-00	29	*	19		1906	19
-08	78	91	**		1908	- 11

PROBLEMAN

## ОГЛАВЛЕНІЕ.

Стран.

Качественный и количественный анализъ органическихъ соединеній       4         Опреділеніе молекулярнаго віса       12         Элементь углеродь       19         Атомность (валентность)       20         Химическія операцій       20         Діленіе органической кимін       31
Первая часть.
Жирныя соединенія.
Насыщенные углеводороды
Спирты С Н 2 1 + 20
Галондопроизводныя, эфиры простые и сложные 60
Сърнистыя соединенія
Авотистыя соединенія
І. Амены
П. Нитросоединенія
Соединенія съ фосфоромъ, мышьякомъ, сурьмою и висмутомъ 81
Углеводородный радикаль, связанный съэлементами углеродной группы 83
Металлоорганическія соединенія
Нитриям и ивонитриям
Кислоты СаНапО, 88
Электролитическая диссоціаців
Производныя жири, кисл., происход, вследствіе измен, въ карбоксильн. остатке 100

Альдегиды и кетовы
Альдегиди
Кетоны
Ненасыщенные (вепредъльные) углеводороды
I. Этиленовые углеводороды или олефины C <sub>p</sub> H <sub>20</sub>
О природе двойной связи углерода
II. Полиметиленовыя соединенія С <sub>в</sub> Н <sub>2н</sub>
III. Углеводороды С. Нив-г
Ненасыщенныя предъльныя галондичи соединенія 138
Непредальные спирты
Односновныя непредъльныя кислоты
I Кислоты С <sub>в</sub> Н <sub>2—s</sub> О <sub>s</sub> (ридъ оленновой кислоты)
II. Кислоты СаН <sub>2п−4</sub> О <sub>2</sub> (рядъ пропіоловой кислоты)
Непредальные альдегиды и кетоны
Многогалондныя соединенів
L. Многогадондныя соединенія метана
И. Галовдиын производныя гомологовъ метана
III. Многовтомные спирты
IV. Многоатомныя соединенія, содержащія галондныя, гидроксильныя, интро-
наи амидогруппы
Многоосновныя кислоты
Оксивнедоты или спиртокислоты
О рацеинческихъ веществахъ и ихъ расщеплени на оптически дъя-
тельнын составныя части
Анидокислоты
Бълки 213
О строенін моленулы б'ялка
Многоатомные альдегиды и кетоны. Галондныя соединения альдегидовъ и ке-
тоновъ
Альдегидо- и кетоноспирты (сахары)
І. Моновы
П. Біозы
О броженів в дійствін знадив
III. Поліозы
Амидопроизводных альдегидовъ и кетоновъ
Альдегидо- и кетонокислоты
Тавтонерія
Проповодныя пирона
Соединенія ціана
Производныя углекиелоты
Группа мочевой кислоты
Объ электролитическомъ возствновлении производныхъ пурква 300

#### Вторая часть.

#### Ароматическій соединенія.

#### Тъла съ заминутой цёлью атомовъ.

Страв.
Введеніе
Соединенія три-, тегра- и пентаметилена
I. Соединенія траметилена
II. Соединенія тетраметилена
III. Ооединенів пентаметилена
Отруктурная формула беняола
Характерныя свойства аронатических соединеній; синтевь изъ тёль жирваго
ряда
Ароматическіе углеводороды съ предідьными боковыми ціпвми 314
Однозаи в провиводныя ароматических в углеводородовъ
І. Моносуньфокислоты
П. Одногалондныя производныя
III. Одноатомные фенолы в спирты ароматические
IV. Нитропроизводныя
V. Моноамидосоединенія 328
VI. Проиежуточные продукты при возстановленіи нитропроизводныхъ 334
О возстановлеяни нитросоединений при помощи электрического гока 336
VII. Фенилъ, связанный съ другими элементами
Бензойная кнемота и од гомологи
Альдегеды в кетовы
Діавосоединенія в гидразины
Важищенія соединеній діазонія
Соединенія съ нъсколькими одинаковыми группами зам'ященія
I. Поли-сульфоннелоты
И. Подигалондныя соединенія
III. Многоатомные феномы
IV. Хивоны
V. Полинитроссединенія
VI. Многоатовныя амидосоединения и ихъ производныя
VII. Многоосновныя кислоты
Соединенія съ неодинаковыни группами заміщенія
Опредъление положения группъ замъщения въ аронатическихъ соединенияхъ. 392
Взаимное вліяніе вступающихъ группъ зажіщенія
Гидроароматическія соединенія
Бензольныя ядра, связанныя между собою при помощи углерода 418
Соединенныя бензольныя кольца 425
I. Нафтальнъ С <sub>10</sub> Н <sub>8</sub>
П. Антраценъ С, . Н.
III. Фенантренъ С <sub>и</sub> Н <sub>19</sub>

### Гетероциклическія соединенія.

												C	гран.
I. Пириднив С <sub>в</sub> Н <sub>в</sub> N								4		4	+		441
II. Фурфуранъ С <sub>4</sub> Н <sub>4</sub> О													
III, Пирролъ С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub> N													450
IV. Tiopena C,H,S .													152
V. Гидразовъ		1	- 4	5	18		ä.			4		14	454
Соединеніе бензо. 1. Хинолинъ С <sub>я</sub> Н <sub>я</sub> N													456
И. Изохинолинъ CaH, N													458
III. Ивдолъ С <sub>в</sub> Н <sub>з</sub> N .									V		12		459
Алкалонды													463
Предметный указатель				+	+							-	472

### Введеніе.

1. Органической химей называется химы углеродистых в соединений. Въ настоящее время упогребление слова "органическия" не соотвътствуеть уже состоянно нашихъ знания, это словоунотребление ведетъ евое начало оть того времени начала девятнадцатаго стольтия когда потагани, что химическія сосдинения, получающими въ организм'я животныхъ и растений, могуть образоваться юзько подъ дъйствимъ особой сиадочной силы, жизненной сплы. Беменициость попытокъ получить искусственнымъ путемъ такія "органическія" соединенія приведа къ представлению, въ справедливости котораго почти до 1840 года вообще были убъядены настолько, что, напримеръ, еще Берцелтусъ полагалъ, что существуеть очень слабая надежда опреділить причины, благодаря которымъ вещества въживыхъ организмахъ подчиняются, повидимому, другимъ законамъ, чъмъ въ неодушевленной природъ. Въ то время органическая унив ограничивалась работами надь соединеніями, встръчающимися въ тълахъ животныхъ и растений, и на дъ тъми болъе или менье еложными продуктами раскада, которые моги быть пелучены изъ этихъ соединения при помощи развообразныхъ вспомогательныхъ средствъ. Между ними были и такія, которыя не встріужаются ву веодушевленной природь, все же получить сложное тью изъ его продуктовъ распада или получить органическое соединение помимо организма искусственными из-Гемъ в интетические с читалось, невозможнымъ,

Вслеръ уже въ 1828 году получиль изъ неорганическаго органическое соединенте, и о чев и и у, представляющую собою продукть естественнаго обмъна веществъ въ организмъ животилуъ. Но этому открытию придавали мало вначения такъ какъ полагали, что мочевина стоитъ какъ разъ на границѣ между органическими и неорганическими соединениями. И дъйствите въно синтезъ мочевины долгое время оставался единственнымъ хороню извъстнымъ примъромъ этого рода Только въ средвить девитиаднагаго стольтия участились такия наблюдения. Синтезъ уксусной кислоты Кольбе, а также синтезъ многиуъ другихъ веществъ, напр.,

получение жировъ Бертло, укръпляли постепенно складывавиесся воззръніе, что въ одушевленной и неодушевленной природъ дъйствують одинаковые законы.

Хотя этими синтезами устранялось установившееся равыне принципальное различе между органической и неорганической химией, но старое обозначение осталось. Наблюдение, что почти вст соединения, получающиеся въ животномъ или растительномъ организмъ, содержатъ углеродъ, почело къ тому, что подъ органической химией стали понимать химию углеродисты хъ соединений.

Вслідствіе безчисленных открытій, сділанных въ Германін главнымъ образомъ Либихомъ, Велеромъ и ихъ учениками, а во Франціи Дюма. Лораномъ и Жераромъ, органическая химія постепсино прюбрівла совершенно новую форму. Прежнее распреділеніе соединеній по группамъ родственнаго происхожденія (химія растепій, химія животныхъ) пли по группамъ соединеній, имфющихъ отдільныя общія свойства (напр. растительныя кислоты, растительныя основанія, индифферентныя растительцыя вещества), пало и было заміжнено другимъ, боліте раціопальнымъ распреділеніемъ, постепенно развившимся до того, которымъ мы пользуемся теперь.

2. Большое число произведенныхъ до сихъ поръ синтезовъ нозволяеть надъяться, что изследователямь удастея получить искусственнымь путемъ в с ѣ, даже самыя сложныя углеродистыя соединенія (напр., бълки). Вслъдствіе этого является вопросъ, нужно лв все же разсматривать углеродистыя соединенія, какъ особый отділь химіи. Отвіть можеть быть только утвердительнымъ, главнымъ образомъ, по двумъ причипамъ. Прежде всего потому, что число вывъстныхъ углеродистыхъ соединений очень велико. Опо уже теперь превосходить 100000 и больше числа соединеній всіхъ остальныхъ элементовъ, взятыхъ вибетъ 1). Во-вторыхъ потому, что углеродистыя соединения обладають особенностями, которыя или совстять не наблюдаются у соединений другихъ элементовъ, или наблюдаются по меньшей мара въ очень ограниченной степени. Въ то время, напримаръ, какъ многія неорганическія соединенія выдерживають, не разлагаясь, высокую температуру, услеродистыя соединенія почти безъ исключенія размагаются при накаливаный; они вообще проявляють меньшую устойчивость противъ физическихъ и химическихъ воздъйствій, чемъ неорганическія вощества. Поэтому при изследованіяхь углеродистыхь соединеній должны примфияться методы, отличные оть методовъ изследованія неорганическихъ вепествъ.

Въ дексикон'в углеродистыхъ соединеній Рахтера и въ трехъ къ нему дополненіяхъ приведене 112164 соединенія.

Дальнъйшей особенностью углеродистыхъ соединеній является то, что многія углеродистыя соединенія, имъющія одинаковый процентный составъ и одинъ и тоть же частичный въсъ, обладають совершенно различными химическими и физическими свойствами. Такъ, напримъръ, подъформулой С<sub>л</sub>Н<sub>10</sub>О<sub>д</sub> до 1900 года быто извъстно 82 такихъ соединенія. Это явленіе, называемое и то мертей, почти совершенно отсутствують въ исорганической химіи. Поэтому необходимо изслъдовать, отъ чего оно заятенть.

Всявдствіе всего этого кажется полезнымь и дал'я разсматривать уг теродистыя соединены отдільно, сами по себів.

#### Качественный и количественный анализъ органическихъ соединеній.

3. Опыть показываеть, что въ большинетий соединений устерода содержится только очень малое число другихъ элементовъ. Это главиымъ образомъ в од о р од ъ, к и с л о р од ъ и а то т ъ. Соединения съ г а л о и д а м и не такъ часты и еще меньше число соединений, содержащихъ с ф р у или ф о с ф о р ъ. Хотя извъстны утлеродистыя соединения, въ которыхъ находятся и остальные элементы, но число ихъ крайне мало вы сравнении съ большимъ числомъ соединений съ названными элементами Соединения иткоторыхъ элементовъ съ утлеродомъ совершенно неизвъстны.

Для того, чтобы определить родь входящихь въ соединение элементовь, является необходимымъ произвести качественный анализь. Для углеродистыхъ соединений онъ теоретически очень простъ: ихъ подвергають окисленію. Углеродь стораеть въ углекислоту, которая узнается по производимой ею мути при пропусканій въ известковую воду, водородь окисляется въ воду, азоть выдаляется въ газообразномъ состояния; съра и фосфоръ переходять соотвътственно въ съркую и фосфорную кислоты. Если органическое соединение содержить галонды, то окисление его ведуть въ присутстви азотнокислаго серебра (зяписа), при чемъ подучается галондное серебро. Другие элементы получаются послѣ окистеиня также въ формъ легко опредъляемыхъ соединений. Это превращение въ пеорганически соединения имъстъ слъдующую цъль: при растворении органическаго соединения, если это возможно, въ водф злементы, итъ которыхь оно состоить, не переходять въ состоине юнъ при окислени же они или прямо переходять въ тони прованное состояще, или же соединостся съ вислородомъ въ юни вированныя группы (СО ", SO," в т. д.) Только тогда ихъ можно опредълить при помощи употребительныхъ пеорганическихъ реакцій.

Обмедение производится различнымъ образомъ и способъ его зависитъ отъ химическихъ свойствъ влемента, который хотятъ найти. Если дъдо идетъ объ опредъления углерода, кислорода и азота, то чаще всего примъняется окисъ мъди. Вещество смъшивается съ нею и эта смъсъ накаливается въ запазиной съ одного конца стеклянной трубкъ. Кислородъ окиси мъди окисляетъ углеродъ и водородъ. Азотъ выдъляется въ газообразномъ состояній. Для его опреділенія поступають такъ же, какъ при количественномъ опреділеній азота (см. ниже). Для опреділенія галоцтив, ебры, фосфора и т. д гораздо практичніве окислять испытуемое вещество концептрированной азотной кислотой въ запаминой трубків.

Качественное испытание посредствомъ окисления представляеть собою обычный методъ, оно всегда можетъ быть применено и даеть вполит нассемные результаты. Конечно, и въстны и другие способы, которые во многихъ случаяхъ ведуть къ цьли быстръе и проще. Но если предполазденый элементь не вайденъ при помощи одного изъ этихъ способовъ для то же время пельм быть вполять увъреннымъ, что его дъяствительно въть, то способъ окислеми разнаеть окончательно вопросъ,

Содержане ут серода можеть быть выбольшинств в случаевы обнаружено при награвани вещества безь доступа воздуха ссухая перегонка). Состо происходить выдълеше аморфато уттерода собугливание) или развиваются пары, которые по ихъ запаху или, напримъръ, по тому, что опи, будучи зажжены, горять контящимъ пламенемъ, признають за угдеродистыя соединения.

- 4. Утоть многихь органических соединений можеть быть переветень вы аммыхы при накаливаный вещества съ натристой и местью или выщестированной сфорой кистотой. Другой, часто употребляемый способы, поженный Лассенемъ (Lassaigne), состоить вы томъ, что испытуемое веще тво нашаливають съ изкеслымии клеочками кали или натрия въ узьой пробиркъ изы тугон навкаго слекла. Если соединение со сержить азотъ, то при сплавленли образуется циалистый нагрий (калий), легко открываемый переведелемь его въ бертинелую лазурь.
- 5. Галопды (хлоры, бромы и іоды превращиются при нака инвагы вещества съ негашеной иляестью, озисью катыця, вы гатопциый соецинения катыця. Очень чувствительный способт опредъления хлоры и брома состоить вы томы, что побольшое количество вещества вносится вмаста съ обисью мьди вы несевтящееся иламя бунзеновской горыки При этомы образуется галопдиое соединения мади которое удетучивается и окращива.
  411 иламя вы прекрычный желечай цябыть. Оба способа примышмы всегда.

Съруможно опредълить, сплавляя вещество съ кусочкомъ натрія въ у вой пробирном трубкѣ Ири этомь образуется сърпистый натрія, когорый проде всего опредъляется тѣуъ, что остывнічю спъчкіснную массу владуть на чистую серебряную монету и смачивають водю, при чемъ сейчасть не происходить образование сърпистато серебря въ видъ мериато пятна на монетк.

(пособовь качественнаго опредъления кислорода неизвъстно. Его присутствие опредъляется только количественнымъ впалиломъ

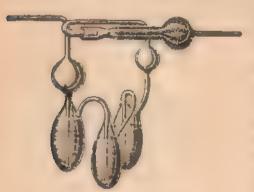
6. Послѣ того, какъ качественнымъ анализомъ опредѣлены входящія въ составъ вещества элементы, примѣняется количественным анализъ, т. е. опредѣлеше содержащихся въ соединеніи количествь отдѣльныхъ элементовъ. Въ неорганической хими способы, примѣняемые



Супильный аппарать Всясывающій приборы,

въ качественномъ анализъ, обыкновенно сильно отдичаются отъ методовъ количественнаго анализа, въ органической химпі методы обонуъ видовъ изслѣдованія въ принципѣ одинаковы, такъ какъ для количественнаго анализа органическаго соединенія примѣняють также окислечіе

Опредъленіе утлерода и водорода производится всегда во одинъ пріемъ. Еще и тєперь примъняемый для этого способъ сънгави, такъ называемый элементарный анализъ, выработанъ плавиымъ образомъ Либихомъ. Опъ производится по большей частитакъ, какъ указано дальше (фиг. 1). Въ сжигательной печи О лежить на желобиъ отврытая съ обонуъ концовъ трубка ав изъ тугоплавкаго стекла сва фиг. 1



Фит 2 - Казнат пара**тъ.** 

чоказана отдёльно надъ печью! Эта трубка почти на двё трети насыпана крупными кусочками окиси міди Я. Въ свободную часть трубки вдвигается фарфоровая или мідная лодочка а, содержащая отвішенное количество испытуемаго вещества. За нею вводится въ трубку окисленная мідная спираль с (свернутая изъмідной проволочной сітки). Конець трубки а соединяють съсу или льнымъ апи аратомъ д, h, i, въ которомъ

необходимый для сжиганія токъ воздуха или кислорода освобождаются оть углекислоты и водяныхъ паровъ (въ g находится кр $\delta$ икій рас-

творь такаго кали, въ А-натристая известь и въ і хлористый кальцій). Другой конецъ в трубки для сжиганія соединяють со взвъщенной U-образной трубкой I, наполненной кусками хлорястато кальція, въ которой задерживается образующаяся при сжиганіи вещества вода: въ свою очередьета трубка соединена со взвъщеннымъ каліна и парато мъм, ідь образующаяся при стораніи углекислота поглощается крънкимъ растворомъ бакаго кали. Фиг. 2 дастъ изображение послъдняю. Газы вступають стъва въ аппарать проходять черезь три наполненныя калівнымъ щелокомъ шарика и уходять изъ него по трубкь, наполненной натристой известью

Убъдившись, что соединительные каучум пе пропускають воздуха, пропускають черезь весь аппарать слабый токъ воздуха изъ супплынаго аппарата, постф этого накаливають трубку для сжигания. Осторожнымъ накаливаюсь того уфета, гдф находятся лодочьа, сжигается содержащееся въ лодочеть вещество, тогда вубсто тока воздуха пропускають черезъ аппарать голь каслорода. Раскаленного докрасна окисью убли углеродь окисивется въ углемоту, а водородь въ воду. Пропусканиемъ кислорода достигается подное сторане оставивуся частичесть угля Уветичене въса улоркальщевой трубки и калианнарата даеть количества образовавшихся воды и углекиелоты, откуда вычисляется, какое количество углерода и водорода содержало употребленное для сжигания количество вещества.

Если вещество содержить а сотъ или та то и ды то въ конецъ в трубки, обращенный къ поглозительному аппарату, вдвигають во зетановленную мѣдную спираль. Раскаленная мѣдь разлагаеть получающиеся окислы азога (которые иначе остались бы въ калиаппаратѣ и были бы в ввѣшены вмѣстѣ съ (О<sub>2</sub>) и удерживаеть галонды, соединяясь съ инми. Для удержания галондовъ лучие пользоваться серебряной спиралью.

Вт вышен поженном в приведств телько принцить эдементаргаго а та иза. На практикт способы его сизем видонам эниктея Изпримърг вещества грудно сторанных субливаются съ хромовоки изит свиндом такт какт ото добсиметь сильно окистите о примътите при издествах в содерживах стру тогда гря сжигания образуется. Приока изи сванець перспатаемым, ри температуръ камеска тогда мось при сви вини ст скисто в трегалили (та фринтый аттиприть и быль (та и площеть во каставиванець). Дутон пособт задержания брин таго антиприза сочтоить во томп что у когда образуется в помещають слой перекием свинца. Ресу и уміреало нагрівають ее тогда 50 даглерживается наибло и образуется Росов.

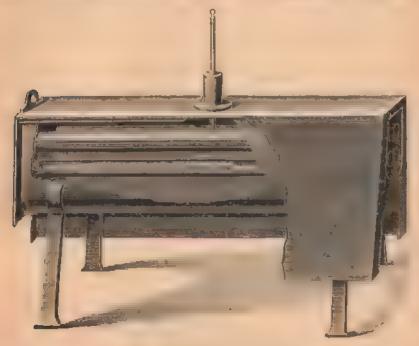
7. Опредъление азота производится теперь по большей части посредствомъ аппарата подобнаго вышеописанному аппарату для элементарнаго анализа Сушильный аппарать g, h, i замъняется аппаратомъ, доставляющимъ удлекислоту, передъ началомъ сжигания весъ воздууъ изътрубки вытъсняется углеки котою. Поглотительные аппараты замъпяются.

трубкой, отводящею свободный азоть Вытвенивь изъ трубки воздуль и расказивь вы достаточной мфр мфдило спираль и передий слой окиси мьди, начинають съитание выдъляющийся газъ отводять въ градупрованняю трубку (измърятельную трубку), открытую съ одного конца, трубка изполняется раздые и погружается открытымъ кондомъ въ ртуть, а загъмя вы нее вводится и въоторое количество крытымъ кондомъ въ ртуть, а загъмя вы нее вводится и въоторое количество крытымъ кондомъ въ ртуть, а загъмя вы нее вводится и въоторое количество крытымъ кондомъ въ ртуть, а загъмя вы нее вводится и въоторымъ и собиряет я тазъ въ представани предокъ сужить для поглощения углекисдоты. Образовавниеся одисдъ азота резлагаются мідноя возстановленной спира нью. По осочетия и съизання углежислога снова прогонатися черезъ грубку для съязання для того что бы вытъснить оставнивех, тамъ заотъ въ измърительную трубку.

Постацию перезосна виболь ст паходящимил на певросню, щелоком) в зазома ва игрок й зап привава водою цилинцра руста и цетокъ вытасняются в дою изв трубог отсинывлется всли с на кубросских сантичетрена запусции ма измарительную трубу держатъ такъ, члобы уровень вода вистри и вай ся быть на одом высота и по нему обредаляють одержание азота вы соединя и

Во многихь стучаяхь ды эпредътення дзога пользуются методомь, открытымь Ктольдалемъ и утупненнымъ Вильфарломъ. Опр. OCHORALLA HAT STORE OF A PHARMON ALVES OF STORE OF STORE AND A STORE OF STO до выдре высое время съ концентрированнос сървой жистогой въ присути лья вондо в ытоголья жоноофоф средин в вичением отопытабен интортург, које дјо, рјуть пра этому растворястел. Но ботышей части свачата масса черибеть всебрение обугансоные но при датенбишема патривании an regular oplifo will JBVVE or all kilk could chosa (black a cosephiera) безцијанон - Угорода, оказавастся тогда виодић окистемнама кистородома, сървой вистопа обяслене треобъегается присутствемы разгион соля, которая уфек върояняо играстъ рень "передачика кисторода", превра--энд балившид альтда выдотод поилы пто ев ново басо дви довыш тотой спова вереводится вы соли одиси. Когда жизкость обезциятилась, ее охлаждають разбавияють водой приливають ать вен избытокъ Бдкагэ вази или илтра к дерегонають аммакъ въ опредълживе количество ми, от выпранения выбория в пра Титрованием одругаться выпранения выбория. жа, ғакь в содержане азога възвеществь этоть прекрасиый в удобвыв мето на однако, не примънимь вообще въ соединей ямь, въ которыхъ а отъ евявань сь кистродомъ, такъ какъ къ этомъ стучаћ азотъ тодько частью переходить въ амміакъ.

8. Газовцы можно опредълять или по способу Лябиха или по способу Карахса. Первый состоить въ прокаливаны вещества съ неташеной известью, окисью кальцы при способъ Картуса вещество подвергается дайствио высокой температуры въ заплянной стеклянной трубкв съ небольшимъ количествомъ азотной кислоты и кусочкомъ азотнокислаго серебра. Награвлине производится въ специальной печи (фиг. 3),



Фит. 3 .-- Печь для пасрфаанія.

гдь запанивыя стектишью трубии помыцуются въ голетостънныхъ, закрытыхъ съ одного конца жезфоныхъ цилиздрахъ, устроенныхъ дил вързивете с инповатрубан не можеть быть никако г пепригности для зиснериментатора.

Способь Картуса можеть примъняться также дъв опредъления съры, фосфора и г. д. Ислетучня вещества, сотержащія галопцы, съру или фосфорь, сплавляются для окислення съ Бдимъ кали при прибавленів селитры въ серебряномъ тиглѣ 1).

9 Выше изложено, какъ посредствомъ количественнато анализа орглическато соединены опредълется количество содержащихся въ немъ отдъльныхъ элементовъ. Результать этихъ опредълений выражается въ процентахъ. Если сумма этихъ працентимаъ чисель очень близьа къ 100, то изъ этого заключаютъ, что въ соединени изъъ больше

<sup>1.</sup> Б. 11 е 10 ць 64000 и навие авалитиче ких к методову разсмотр Гиных уздаев и пр. врзуко макио навти у Гаттер часа въ е о Практи и алигодского предвической химін".

никакихъ элементовъ. Если же сумма эта отличается отъ 100, то долженъ быть еще элементь, не опредъленный анализомъ, потому что для его открытия не найдено еще способа. Элементъ этотъ к и с т о р о д ъ Процензиое содержание кислорода въ соединении опредъляется вычиталиемъ суммы процептныхъ чиселъ другихъ элементовъ илъ 100. Способъ этотъ имъстъ то пеудобство, что и всъ оплабки, произопединя при опредъления другихъ элементовъ, впосятся въ процентное число содержания кислорода, опредъляемое вычитаниемъ.

Содержание углерода, опред опемато до тому чособу вы боле всетя! у часть свяде убетните съости вотому чьо чересь разничным мусть ос инс за доварата вросу отдуть утечка неболеного коничества углеквенные стиредине водорода получается го знатису больей чалья выше збетние същ ти такъемает ские мади ти роскопична и только съ больничь тудомы можеть быть оснобождена ославания в застати сядователого (ри частычания по отдет в пемь со вода за описка частым комчет прукт в отобыть на представа траст в отобыть отобыть и представа стото уменьшается.

Затълъ изъ данныхъ апализа должна быть вычислена формула соединения Съ этой цълью числа, показавающия процентное содержание элементовъ въ соединения, дълятся на атомные въса этихъ элементовът полученныя этимъ путемъ числа показывають, въ какомъ отношени между собою находятся входяще въ соединение элементы.

Насколько примаровъ такого разсчета пояснять это лучше:

- 1. При внализь вещества получены сафдующія числа:
  - в) 0.2581 гр. вещества дази 0.7654 гг. СО<sub>2</sub> и 0.1623 гр. ПдО
  - b) 0,2170 " " 0,6414 " " " 0,1360 " .

Приниман во внимание, чт. въ 44 в1 овихъ частяхъ  $CO_3$  о серанто 12 в1 совихъ частей C и въ 18 частяхъ подъ. 2 вЪ овихъ части 11, иумпо для одре 4 деня котичества C тотученный в1сть  $CO_2$  ух госить нь  $^{12}$  с  $^{26}$ /г а для спредъ с ны котичества H— не туче същ в4с т во да умпожисть на  $^{26}$  из = 7/9

Произведя эти равечеты, получинъ:

- ал н. 0 2581 р вещества е дерантов 0 2087 р С и 0,0181 гр Н b) « 0,2170 » « — 0,0151 » « 0,0151 » « «
- Получестви такцив образома чиста (п. С. н. Н. т. ил. 6 на в. 6. г. огреб ст наго для анализа вещества и множать на 100.

Получветен:

a) 80,80% О и 6,98% Н, b) 60,61% " " 6,90 /» " .

Такъ какъ сумма (°+Н (ля a)=87 78 и для c=87 51 го сл 1 дуетт, это ведество содержить кислородъ. Процентное содержание атого элемства находится въздатаниемъ (°+Н изъ 100 сл 5 довательно содержание с о для анализа c) рак ю 12 22 о для b)=12,49%.

Средисе иль двухъ акализовъ даеть дли состава вещества сабдующия ропентныя числа:

> C 80 70 H-- 6,94 O--12.36.

Атоминий въсъ углерода—12 водорода—1 и вислорода—16 для того, чтобы опредълить, въ какомъ опноменни другъ къ другу гаходится въ соединения атомы элементовъ, процектныя чиста постъдивуъ ділять на атомные въса элементовъ.

При этомъ получають:

Такъ какъ атомы недълимы и не могутъ распадаться на части, то всикое соединение не можетъ содержать мельше одно о цілаго атома каждаго мемента. Члобы получить цілыя числа ділять вышеприведе онга числа на меньшее изъ шихъ, въ данномъ случай на 0.77 гола 0.3, дучна числа будуть.

Отенда видли, что отношение чисть атомовь очень близко къ 9: 9- 1 что приводить възформу в С"Н О Е. от обрат по сділать разсчеть на содержание С Н и О для вещества этого состава, то получимъ:

везичины очель (пизко должовация късредсиях чи заяв полученнымъ извідвух в вив мяовъ

Ситдовательно простійшая ројиула этого соединенія, которая можеть быть выведена из ваканка жим*рических* формула ситлющая

Въсъ азота вычислиется слъдующимъ образомъ такъ какъ окъ гасыщень водяными парами то нужно вычесть изъ показания барометра давление водяныхъ на ровъ для того, чтобы обредътить завлени подъ которымъ находитъя самъ азотъ При 6° С. давление пара равно 70 mm. Слъдовательно, давление, подъ которымъ находится асотъ равно 762—7=755 mm. 1 куб. mm. азота при 0° и 760 mm. въситъ 1 2562 ms. При 755, mm. и 6° С. атъ его въ малиграммахъ будетъ

$$\frac{1,2562}{1+6\times0.00367} \cdot \frac{755}{760} = 1.2211 \log_2$$

Ситдовательно полученные 17 4 куб сант азота втеять 1 2211 $\times$ 17  $4=21.25\,\mathrm{mg}$  . откуда процентное содержание авота опред1 инстея въ 9 58.

Тінь же способонь, какъ опледно въ предыдущемъ примірі, для углерода и водорода находять инфры: С—65.00; Н—8,61.

Сучна процентных в чисетт для С II и N равов 7840, откуда слідуеть что содержаніе кисторота равло 2191° в. Значить, процентлый составь соединевія го анализу выразится:

C-65,00 H-8,51 N-9,58 O-21,91.

Д4ля эти величины на атомиме в4са найденимъв здементовъ, получаютъ: C = 5.42 - H + 3.51 - N + 0.68 - O + 1.37

Равабливъ эти величины для волучения цтлыхъ чиссят на 0.68, получинъ-

числа, очень близко подходищия къ формулт С<sub>в</sub>Н<sub>в</sub>NО<sub>х</sub>.

Если сдалать пересчеть этой формуты на процентный составь, то лайдемь C-65,31 - H-3,40 - N-9.52, числа, согласующими съ данными анализовъ.

#### Опредъленіе молекулярнаго въса.

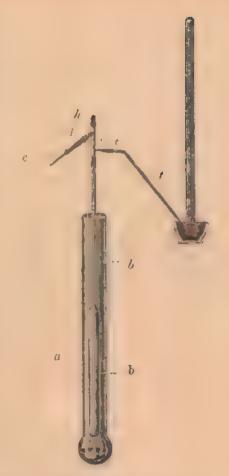
10. Аназиль даеть возможность узнать только эмпирическую по не молекулирихо формулу соединейя: соединейе, выражаемое формулой C,  $H_b O_c$  имбеть такой же процентный составь, какъ и соединейе, имбющее формулу  $(C_a \Pi_b O_b)_a$  Узнавий при помощи анализа качественный и количественный составь, соединейя, пужно сще обредьить его може кулярный въсъ.

Уже иди чисто химическимь истемы, можно цензи, то ски отправле-THE LIE OUDERFORM PROCEEDING MINIMA INVOICE BETHIND SECTIONS OF BEST Такъ, эмпирическия формула, беллола СИ Но иль бенлола легко получается соединские СНВ въ которомъ одна шестая чте в водорода зам Биена, бримомъ, и которое, детко скива везенавов његоя въ бенло гъ. Отсюда стьдусть, что для бенлода является соответствующей до меньшей мъръ формула СП, но она можеть быть и СП, вообще (СД) — бромированное соединение будеть тогда имять формулу (СНВг). Если мы примемь формулу бензола С. Н., во формула бромистату съединены была бы с Н Вr - Было бы удивительно, это прямо два зодородныхъ атома «Мацаются бромомь, я можно было бы попытаться получить соединение И Вг. Если эти попытки не приводять къ желательному результату. то беляе простая формула С.Н.Вл становится въроятите но ога не была бы вполив очевидной, такъ такъ случайно могли быть не создавы такия условія, при которыхь могло образоваться С. П Вг. Чисто химический WILL AGETS AGETS TARMAS OFFICIAND TO HER TO GOPALIA GERGO A HE можеть быть меньше, чамъ С.И., Вопрось о томъ не составляеть ы она ьратиое этой формулы, остается открытымъ-

11. Для болье точваго опредъления молеку варилго въса приходител потому пользоваться другими, флектическим и методами основанизами на опредълении удъльнато въса вещества вълазнобразномъ сосложин (илотность газа или пара), или на опредълении различвыхъ измърцмыхъ свойствъ разбавленныхъ растворовъ неществъ, такъ какт свойства эти изходятся въ теоретической зависимости отъ осмотическато давления Теоретической зависимости отъ осмотическато давления Теоретической зависимости отъ осмотическато давления Теоретической химиг поэтому дѣсь будетъ совершенио достаточно разъченить практическое проемы опредъления молекулярнаго въса по этимъ методамъ.

Для того, чтобы вычислить идотность (т. е. удъльный въсъ въ газообразномъ состоянии), нужно знать четыре величины: 1) въсъ количества вещества, превращеннаго въ паръ; 2) объемъ занимаемаго царомъ пространства; 3) температуру, прикоторой объемъ отсчитывается на градуированной трубкѣ; 4) давлевіе, подъ которымъ находитея паръ.

Обыкновенно плотность нара определяется по способу Виктора Мейера. такъ называемому мейеровекому способу вытысненія воздуха. Употребляемый при этомъ анпарать (фиг. 4) состоить иль содержащаго волдухъ сосуда b, вытянутаго вверху въ трубку около 4 шт діаметромъ, затыкаємую пробкой. Цилиндрическая часть сосуда содержить около 200 куб. сант. Снизу эта цилиндрическая часть запаяна. Вверху находится отводная трубка і с Г, конецъ которой опущень вь воду. Сосудъ отчасти погруженъ въ пирокій стекланный или меторый наливается жидкость, точка кипънія которой выше



таллическій) сосудь а, въ ко- фиг. 4.—Опреділеніе илотности пара по способу Виктора Мейера. (Методъ выділенія воздуха).

точки кипъпия вещества, плотность пара ко ораго хотять опредълить. Эту жидкость доводять до кипъпия. Вслъдствие стого воздухъ въ сосудь в расширяется. Скоро наступаеть такой моменть, когда и в отводной грубки перестають выдъляться из въръки, такъ какъ температура воздуха въ инфокой части дълается постоящной, приблизительно равной температуръ пара кипящей жидкости. Тогда на конець отводной грубки з / / наставляется измѣрительная трубка д. наполненная водою, пробка вынимается, отвъщенное количество испытуемаго вещества (находящееся въ стеклянной трубочкъ) ворасывается въ сосудъ в и непосредственно за втимъ пробка снова плотно замыкается. Вещество быстро испаряется въ нагрѣтой широкой части

сосуда b и объемъ воздуха, соотвътствующій объему пара этого вещества, вытъсняется изъ сосуда b черезъ трубку i е f въ измърительную трубку g. Тогда какъ воздухъ въ нагрътой части сосуда имъетъ температуру сосуда a, въ измърительной трубкъ онъ принимаетъ температуру окружающаго пространства. Отечитанный на измърительной трубкъ объемъ воздуха соотвътствуетъ тому объему отвъшеннаго количества вещества, который оно заняло бы въ галообразномъ состояни, если бы его можно было превратить въ газъ при обыкновенной температуръ и атмосферномъ давленіи.

По своей простоть этоть способь не оставляеть желать инчего лучнаго. При этомъ онь имъеть еще то громадное преимущество передъ другими, что для расчета совершенно ненужно знать температуры, до которой нагръть аппарать. Нужно только, чтобы температура въ теченіе короткато времени, пока ведется опыть, была постоянной.

Расчеть производится следующимъ образомъ: отвениено g mg. вещества, которые дали V куб. сант воздуха (измереннаго надъ водой при равныхъ уровняхъ внутри и вне трубки): пусть высота барометра будеть H, температура t и давленіе водяного пара при этой гемпература b. Следовательно g mg вещества занимаютъ при давленіи H-b mm. и t' объемь V куб. сант., такъ что при этихъ условняхъ въ единицѣ объема (1 к. с.) содержится  $\frac{g}{V}$  mg вещества.

 $1\,$  куб, сант водорода при  $H^{-}\,b$  mm давленія и температур $\mathfrak{k}\,\,t^{0}$  в $\mathfrak{b}$ сить

откуда для илотности паровъ D (принимая водородъ за единицу) получаемъ:

$$D = \frac{g}{V} \cdot \frac{1 + 0.00367 t}{0.0895} \cdot \frac{716}{H - b} .$$

Способъ Виктора Мейера не можеть прим'явиться, если испытуемое вещество разлагается при кипфани при обыкновенномъ давленіи. Такія вещества могуть быть пногда переведены вь газообразное состояніе безъ разложенія при меньшемъ давленія. Для опредѣленія плотности ихъ пара польвуются способомъ А. В. фонь-Гофмана, который быль во несобщемъ употребленіи до открытія способа Виктора Мейера. По способу Гофмала в отвішенное количество вещества въ очень малевькой колбочкъ съ пришлифованной пробкой вводится въ безноздушное пространство барометрической трубки и тамъ превращается въ наръ. Трубка окружена стоклянной оболочкой по которой пропускаются пары кинящей жидкости, точка кинфаія которой лежить выше точки кипфаія испытуемой жидкости. Объемъ пара, опредѣляемое по высоть ртутнаго столба давленіе его и температура служать дая опредѣляемія плотности пара.

12. Затемъ въ настоящее время для определения молекулярнато веса органическихъ веществъ пользуются методами второго рода, основанными на законахъ осмотическато давления разбавленныхъ растворовъ. Они состоятъ въ томъ, что определяется понижение точки кипания разбавленнаго раствора даннаго вещества сравнительно съ точкой замерзания или кипъния чистаго растворителя.

Слѣдовательно, при производствѣ опыта сначала опредѣляется точка замерзанія (или кипѣнія) вещества, которое будеть служить растворителемь, папр., точка замерзанія фенола. Затѣмъ опредѣляють пониженіе точки замерзанія раствора, содержащаго граммъ-молекулу вещества, частичный яѣсь котораго и з вѣстень въ опредѣленномъ вѣсовомъ количествѣ (а, слѣдовательно, въ опредѣленномъ объемѣ) растворителя.

При растворени граммъ-молекулы какого бы то ни было вещества ит одинаковомъ объемѣ фенола понижение точки замерзания будеть одно и то же. Слѣдовательно, понижение точки замерзания произведеное граммъмолекулой любого вещества, для каждаго даннаго растворителя есть величина постоянная.

Если значить, изъ какого-нибудь вещества, молекулярный въсъ **М** котораго неизвъстенъ, приготовить однопроцентный растворъ въфенолъ и опредълить для этого раствора понижение точки замерзания (пусть оно будеть **А**), то получимъ:

#### АМ=Const. (постоянная величина),

такъ какъ повивлене точки замерзанія, по крайней мѣрѣ въ опредѣленныхъ границахъ, пропорціонально концентрація

Легко показать, что эта формула примънима и къповышенто то чът и в изътия. Здъсъ M единетвенное неизвъстное, и можеть быть отгодавычислено. Произведенте AM называется: "молекулярное пониженте точки замерзантя" или "молекулярное повышенте точки кинънтя" растворителя.

II рим t р в Если растворителем», берется феноль то как в это показали млогочисленные опыты пони кепле гозъй замерзалы равно 75 Слѣдовательно .4 М⇒75.

Предположим в ° что у насъ есть соединенье, оппирическая формула кот<mark>ораго С.Н., N.</mark>O. Пусть 0,3943 гр. этого вещества растиорены въ 14,34 гр. февола, и поинжение точки замерзаныя это о 2,75°, «-наго раствора опредълено въ 0,712° Для одно-

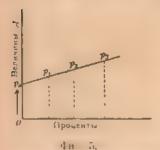
процентна о раствора понижение ото было бы сафдовательно  $\frac{0.712}{2.75} = 0.258^{\rm o}$  Итакъ

 $\Lambda=0.258$ , откуда молекулярный въсъ опредълятся въ 0.258=201.

С.Н.О., инфегъ молекулярный въсъ 135, С. Н. О. N. инфегъ молекулярный въсъ 270 послъднее число ближе всего подходить къ найденному молекулярно-

му вфер, в полтому дужно признать, что соединень пифет удвоенилю очищическую формулу.

Законы осмотическаго давленія строго върны только для сильно разбавленныхъ растворовъ; то же самое нужно сказать и о зависящемъ отъ жихъ законовъ уравнения AM = Const. Поэтому, если хотять вычислить точную величину M, то собственно не слъдуеть для опредъленія A



Ouperturate A 118 Germany 10 particular Hills to al Industria.

ить наблюдения пользоваться растворами конечной концентрации, какъ ето было въ вышеприведенномъ примъръ; напротивъ. А должно быть вычислено при опредълении понижения точки замерзания крайне сильно разбавленнаго раствора. Но такъ какъ ето практически невыполнимо, то Б е к м а нъ выръботалъ графическии е но е о бъ, чтобы опредъзать А для безкопечно разведенныхъ растворовъ и затъмъ вводить найденную величниу въ уравнение. А опредъляется для трехъ или четырехъ различныхъ концентраций и полу-

ченныя величины изображаются графически, какъ это показано на фиг. 5. гдѣ величины A нанесены на ординаты, а концентрации растворовъ въ процентахъ служать абсциссами. Бекманъ, такъ же, какъ и Ейкманъ (Ейкман) для большого количества елучаевъ напъл, что кривая, идущая черезъ концы ординать, очень близка къ прямой лиціи. Если ее продолжить до ординаты OA, то OP, даетъ величниу A для бе гонечно большого разбавленія.

 Растворителями при опредълени понижени точки замерзанія служать слідующія вещества;

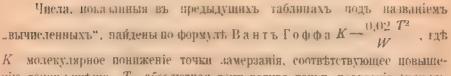
<b>Растворитель</b>	Точка за-	Модекуалрное понижение					
	мерзана	дай, енное	BMAN 601 o				
Boga ,	U° ,	19	15,9				
Уксусн. виса.	+ 16,5	39	88,8				
Бензоль	6	23	* 33				
Н итробенвоять!	5	70	69,5				
Фенол ь	39.6	10	44				
Нафтанивъ	80	69	69.4				
Уретанъ	48,7	51,4	_				
Стеариновая к.	58	45	_				
р-Толуиданъ	42,5	52.4	_				

Иль нихъ кромф фенола последния четыре оказываются особенно удобными растворителями, такъ какъ они не гитроскопичны, точка плаin

вленія ихъ лежить выше обычной комнатной температуры, такъ что при работі: съ ними не требуется примінентя искусственнаго охлажденія льдомъ, и наконець потому, что ихъ постоянная имізеть очень большую величину.

Молекулярное повышеніе точки кипфнія обыкновенно ниже молекулярнаго понижения точки замерзания, какъ это показываетъ слъдующая таблица:

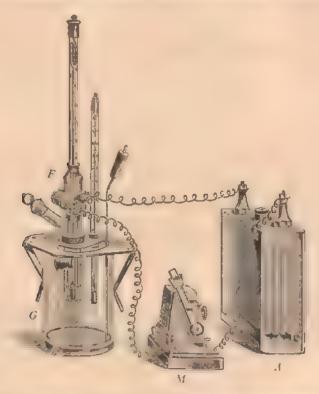
Раствој ите гь	Точка ки-	Молекулярное повышеніе точки кипіння					
	arlatin	найденное	вычисленное				
Вода	100'	5,1	5.2				
Эфиръ	35.6	22,1	21,1				
Этилов спирть	78.0	11.3	11.5				
Бензоаъ	80,4	25,0	26,7				
Хиорофориъ	61	35,6	36,6				
Апетонъ	56	17.3	1 16.7				



K молекулярное понижене точки замерзанія, соотвътствующее повышенію точки кипънія, T абсолютная температура точки плавленія (или кипънія) и W скрытая теплота таянія (или испаренія) на килограммърастворителя.

14. Для практическато опредблентя пониженія точьи дамерзантя пользуются аппаратомъ Бекмана (фиг. 6). Главную составную часть его представляеть собою пирокая пробирка, снабженная для введенія испытуемаго вещества боконой трубкой. Въ пробирку опущена головка термометра, раздъленная на сотыя доли градуса, и тамъ же находится міналка, приводимая въ движеню электрическимъ токомъ, для послідней ціли служить маленьній електромагнить Е, который при замыкання тока аккумулятора притигиваеть укріпленное на перхнемъ конції мішалки желізное кольно, покрытое змалью или платичированное для защиты отъ дійствія реактивовъ При размыкання тока мішалка снова падаеть внизь. Правильное замыканне и размыканне тока производится при помощи метронома М. "Трубка для замерзанія" С находитея въ широкомъ стеклянномъ сосудів, содержащемь жидкость, которая охлаждаеть растворитель до его точки замерзанія. Чтобы вто охлажденіе шло равномітряве, пробирку окружають воздушной

оболочкой. При непрерывномъ помѣшиваны раствору дають охладиться до той точки, при которой онъ начинаеть застывать, когда въ него иведено твердое (испытуемое) вещество, Затъмъ охлаждене превращаютъ. Ртутная нить термометра, опускавшаяся до сихъ поръ, теперь немного повыплется вслъдствие освобождающейся скрытой теплоты и быстро дохо-



Фа . 6.— Алтарать Бежмана для опредысти точки экмератта

дить то изветорой высшей точки, на которой и стоить въ течене 2 3 минуть. Эта точка принимается за точку замерзания раствора.

15. Для практическа со опредвлентя повышенія точки киптинія часто потьзуются аппаратомь, устроеннымь также. Бекманомъ (фит. 7).

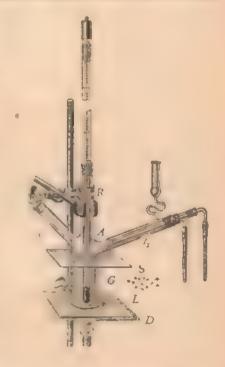
"Сосудь для киняченія" этого анпарата представляєть собою трубка A съ приназинький събоковътубулусами  $t_{\perp}$  для введенія вещества и  $t_{\perp}$  для холодильника. Въ верхий копецъ r трубки для киняченія вводится термометръ. Нижнимъ концомъ трубка для киняченія A стоить на вырѣзѣ азбестовой пластинки L, на нижней сторойъ которой прикръплена желѣзная сътка D. Во избъжаще непосредственнаго соприкосновенія труб-

ки для кипяченія съ проводочной сѣткой или отнемъ, нижняя часть ся обергывается небольшимь слоемъ азбеста. Сосудъ этотъ защищается отъ соприкосновения съ вившимъ воздухомъ воздушной оболочьой G, а верх-

ния часть анпарата отъ восходящаго тока теплаго воздуха защищается слюдяной пластинкой S. Для полученія равномірнаго книінія въ сосудъ для книяченія бросаются одинь за другить маленькіе тетраздры изъ платиновой жести до тіхъ поръ, пока дальнійшее прибавленіе не перестанеть вышывить замітное (меньше 0,01°) изміненіе точки кипівнія.

Опредълнями такимъ образомъ точку кинтина чистаго растворителя, вносять въ сосудь точно отвілиенное количество вещества, молекулярный въсъ котораго нужно опредълить, и затъмъ снова опредъляють точку киптина.

Графическій способъ опредаленія величны Анль уравненія АМ=Сопят. для безконечно разведенных растворовь приманичь также и здась.



Фиг. 7. У поратт Бекка а дія опретвлена точки кипікія.

#### Элементъ углеродъ



16 пиветень въ трехъ различныхъ формахъ (адлотротическихъ модификацияхъ): адмазъ, графитъ и аморфиый угод в Самую чистую форму послъдняго представляеть собою сажа. Въ "Неорт. Хим." и 176 объзтомъ говорится подробно. Тамъ же ("Неорт. Хим." и 178) даны наиболъе важныя соединения утлерода съ металлондами и металлами, а также и величина молекулы утлерода.

Кромѣ приведенныхъ тамъ оснований, говорящихъ за то, что число атомовъ въ молекулѣ углерода толжно быть очень велико, нужно присо-

вокупить еще одно наблюдение, получаемое при сравнени точекъ книжнія углеводородовъ Послѣдніе можно представить всѣ общей формулой  $C_n H_2$ , р. Точка книжнія этихъ веществъ относительно еще низка при довольно большихъ n и p; она становится выше при увеличеніи какъ n, такъ и p. Для углерода (гдѣ 2 n = p) n должно быть очень велико, такъ какъ углеродъ улетучивается только при очень высокихъ температурахъ.

#### Атомность (валентность).

17. Въ "Неорг. Хим." (п. 76) уже разъяснено, что понимать подъ атомностью (валентностью); здёсь достаточно упомянуть, что съ отноатомными элементами углеродь даеть соединения типа  $\mathrm{CX}_4$ . Следовательно, о нъ является четырехатомнымъ.

#### Хижическія операціи.

18. Прежде чъмъ перейти къ описанию органическихъ соединений, ивляется пълесообразнымъ— во избъжание повтореній едълать краткий обзоръ важитьйщихъ операцій, примъняемыхъ при ихъ

изготовленія и изследованія.



фит. 8. Совый стное нагрживанте неществъ

Нагръвание вещество примъняется очень часто для усиления воздъйствія одного вещества на другое, такъ какъ скорость реакціи замѣтно возрастаєть съ повышеніемь температуры ("Неорг. Хим." п. 104). Смотря по температурф, до которой должна быть нагрѣта смѣсь, поступають различнымь образомъ. Если температура нагрѣвания ниже точки кипѣния самой легкокипящей изъваятыхъ жидкостей, то послъдния просто смѣпинкають въоткрытой колбѣ, опускають въ смѣсь термометръ (фиг. 8) и помѣщають колбу въ воздушимо баню. Хорошей баней является короткій желѣзный, закрытый снизу цилиндръ, который сверху покрывается азбестовымъ картономъ съпрорѣзаннымъ въ ерединѣ его отверстемъ для горлышка колбы.

Если нужно нагръть смъсь до точки кипънія одного изъ веществъ или даже выше этой температуры, то на колбу ставять Либиховскій холодильникъ <sup>1</sup>) (фиг. 9). Онъ состоить изъ стеклянной трубки аа, окруженной стеклянной же или металлической оболочкой, черезъ которую

пропускается холодиая вода. При высокихъ точкахъ кипьнія вполит достаточно снабдить колбу длинной стекланной трубкой, которая достаточно хорошо охлаждается окружающимъ воздухомъ (воздушиный холодильинкъ). Дъйствіе этого холодильника легко просатадить; пъзходицій изъ колбы паръ сгущается въ холодильникъ и стеклеть обратно пъ колбу (обратный холодильникъ и в къ).

Если нужно пагръть вещества выше ихъточки кипъня, то ихъ запанвають въ толегоствиную стеклянную грубку в нагръвають послъднюю въ стволахъ печи (фиг. 3).

19. Переюнка. Для нея употребляють аппарать, изображенный на фиг 10 Часто является целесообразнымъ не употреблять деревянныхъ или каучуковыхъ пробокъ для затыкашя дестилляціонной колбы, такъ какъ онф легко разъедаются парами кипящей жидкости и проплаводять загрязнение ея. Если вифето обыкновенной брать колбу для перегонки съ довольно длинной шейьой, то пары ухолять по отводной трубкф и не соприкаеаются съ пробкой.

20 Многи вещества раздагаются отъ нагр'яванія до точки книзани при обыкновенномъ давления, по нерегоняются бель раздоженая при попиженномъ, такъ какъ тогда точка кип'ью имъ лежить гораздо ниже. Для этой перегонки подъ низкимъ давленимъ нользуются аппаратомъ, изображеннымъ на фит. 12.

Въ d паходится жидкость, которую нужно пере твать Въ жидкость опускается вытяпутая въ гонкое остри стеклинная трубка с въ эту трубку помъщается термометръ, Если датъмъ разр1 дить воздухъ въ с и эередствомъ

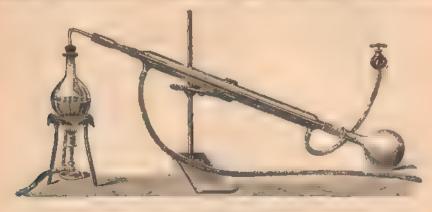


фи. 9 Динужени хололичко

нододьйствующаго насоса и, то изы топенькаго острия пойдуть озень медьюе пульрым воздуха. Этимы устраннются толгик и жидкости, которые иначелии кипичении жидкости подыныкимы давленимы бывають очень сильны эти толчки происходить встъдстве того, что парообразование происходить не равномбрио, а съ перерывами и сразу, при чемъ часто бываеть перебрасываные жидьости и можеть даже произойти и върывъ

<sup>1)</sup> Пробрательнай вы дей твист вкости. Вей слем в вк 1771 году

колбы. Непрерывно проходяще пузырыхи воздуха содайствують равномарному парообразованию и вмаста съ тама правильному книганно Пра-



Фиг. 10.-Перегонка.

еминкъ в охлаждается струей воды с. т ртутный манометръ трехходовой кранъ а дълаеть возможнымы впустить по окончании перегоны воз



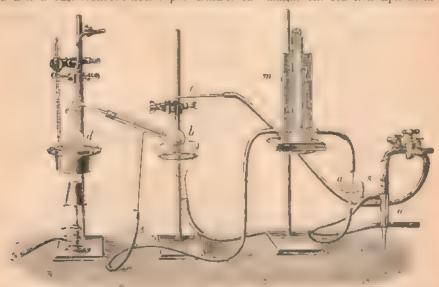
Фиг. 11.-Колба дли перегонки.

духъ въ аппаратъ или быстро прерватъ сообщение между перегоннымъ аппаратомъ и насосомъ, если вода пойдетъ отъ насоса къ аппарату.

21. Отдёленіе другъ отъ друга соединеній съ различными точками кипінія производится посредствомь фракціонной перегонки. Положимъ, что мы имбемъ см'ясь двухъ жидкостей, изъ которыхъ одна кипить при 100°, а другая—при 130°. При началъ перегонки будетъ пренмущественно перегоняться жидкость кипищая при 130°. Если отдёлить ту часть, которая перегоняется при

100—110<sup>2</sup>, а также ту, которая кинптъ при 120—130, то въ обымъ втихъ "фракцияхъ" уже осуществлено неполное отдълене компонентовъ (сырой погонъ), тогда какъ средняя фракция еще представляетъ собою смъсъ почти сырую.

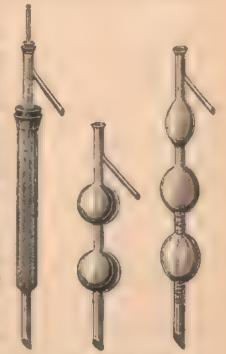
Чтобы произвести возможно полное отдъление поступають слудующимъ образомъ: фракцию 100 110° снова перегоняють изъ дестиляпіонной колбы до тіхъ поръ, пока термометръ не покажеть 110°. Тогда въ колбъ еще остается иткоторое количество жидкости. Къ ней прибавля-



 $\Phi_{ML}$ ,  $12-\Lambda_{L}$  гараг.  $\Lambda$  с тюл на эти дерег ики полк уменьшенными давле семи.

ють среднюю фракцио, награвають -акот азивмејан атонићи и кјижник од ко тогда, когда термометръ снова покажеть 110°. Въ новый пріемникъ перегоняють до техъ поръ, пока термометръ не покажеть 120°. Затьиъ огушкина доправарь а гозванка ублож ад между 120-130° и меняють пріемникъ лишь тогда, когда термометръ снова покажеть 120°. Отдъляющійся еще тогда погонъ собирають отдъльно. Повторяя этотъ приемъ изсколько разъ, -при чемъ полезно собирать отдельныя фракціи въ возможно болъе узкихъ границахъ (температуры), т. е. увеличивать ихъ число-достигають во многихъ случаяхъ почти полнаго раздъленія.

\*Отдѣленіе это можно сильно ускорить употребляя дести глационныя трубки (дефлегматоры) (фиг. 13). Онф насаживаются на колбудля перегонки и

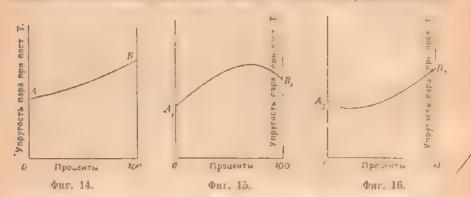


насаживаются на колбуданиерегонки и 1 е с е в Вута. Автис чась

пазначены для конценсации паровъ, труднолегучихъ жидкостей "Тъйствие дефлегматоровъ основывается на томъ, что или охлаждающая поверхность его увеличивается посредствомъ выдутыхъ на ней шаровъ, или пару ставятся преграды въ видѣ стеклянныхъ шаршювъ, платиновыхъ сфтокъ и т д.

22. Фракция той перегонкой е все да можно раздалить на составный части см1сь легучих с жизкостей. Во можность это о зависить отк сл1 укадих в общоствования в

Е на ва ть дві житкости ст разтич ой у ју о тью гаровъ и прибавлят гебольшим г порцими о ку мас них с костругой о резілять чості одкоб вовой прозвики учругость гаропо на учисной сміт го во многих стадчалусь молоть го



East HIT 1812 & SURFICE OF CONTROL OF ANTINASTRICAL COLUMN TRADITION OF AUTOMORPH THE PARTY OF THE PROPERTY OF

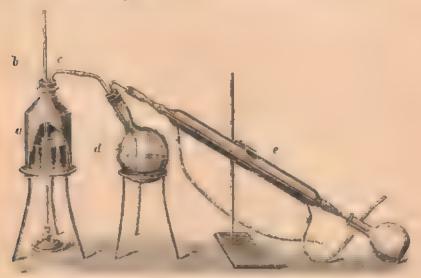
Since example and the collection of the collecti

довательно, не хить бы быть изображенть абщиссою максимальной или минимальной точки. Но гогда и упрущесть ея нары не могла бы уже быть максимальной или минимальной.

Стацивательно субль цаукь жидьостей съ иннимальной или максимальной точьой упругости пара переголяется совершенно неизиалной какъ простое вещество, осли составъ ви соотватствуеть этой точка.

Разда тель смети киткостей фракціоногой перегонкой певыполнию и тогта, когда тельк киткий составемь частей лежать слишкомь близко одна ка другой, така кака принципа всего способа поконтся за пеодинаковой тегучести составных в четей иста всего одно вещестих перегознегой развыле чамъ другое Если же х обоих вене тих сочти озлижковых точки кинтив то угругость ихъ чаровь точки при эдий и той те тем перадура достагаеть атмосфернало давления другими с овам г сей почти озлижково летучи Палтому и язь такой в случал пельзя с в успазань разкой пособы разкого стой серего, ки

23 Перегонка съ водянымо паромо При приготовления органических соединений сначада получается сырой продукть, загря шенный иногда темно-окращенными смолообразными примъсями Чтобы освободить отъ пихъ полученное соединенае, иногда бываетъ очень удобно восно ньзоваться тъмъ обстоятельствомъ, что многія вещества перегоняются съ водянымъ паромъ. Вещество перегоняють съ стручею водяного пара, при чемъ въ перегонной колбъ остаются смолистыя примъси. Фил. 17 показываетъ этотъ способъ перегонки.



Фиг. 17.-Перегонка съ водянымъ паромъ.

Въ жестяномъ сосудъ а, въ шенку которато вставлены отнодили трубка с и предохранительная b, нагръвается до кинъния вода, и образующием паръ отводится въ колбу d по грубкъ, доходящей до дна посиъдней въ колбъ d находится вещество которое нужно перегнать Когда пе-

регонка оканчивается, то въ  $\alpha$  происходить уменьшение давленія, вслідствие чего черель трубьу b въ сосудь входить воздухъ. Если бы не быто предохранительной трубки b, то могло бы произойти перетигиванье жидкости иль d въ a.

Нерегонка съ водянымъ паромъ оказывлетъ, кромѣ случаевъ очистъми, хорошую услугу при раздълени смѣсей веществъ, изъ вогорыхъ толь ко пъкоторыя перегоняются съ водинымъ паромъ Дестиллитъ перастворимыхъ въ водъ веществъ имѣстъ молочно мутный видъ, такъ какъ вещество находится въ водъ въ вид в ввъшенныхъ въ водъ как при чемъ сейчасъ же сверуу или сви и воды выдъляется маслялистая жидкость.

При пере опъб ст воли вит парост упруго ть сибла лавовъ равна віткему лавтоно такъ какт віть лендко і плівть бели ве ресіво не расіворвет
ві поді, то течка копісти зальда долаго ниже замъ течка ко і по напостіе
пизко ки пяща о до доу двух з педіма ведести сведи портанического веще тиво при
подковочному дване до такт кого их і подцальное давто не пеобходиму поле
обща о закто за завтато двятело атмосферы Повтому передовк й въ замі вод с
пото гара о тилатъ гого же, что в перизонкой при пониже момі давлены, а
имено о у етучнальну пещества при тем пературі ботіє визкол чімь его точка вліпфин при обыкновенному давленія.

Стягом в водяного вара вечество арк бургаеть уже замітноставлення пара Стьюто же зависили и то Сметро пен казання бургаеть уже замітностав, еще пара Стьюто по же зависили и то Сметро пен меденно персто инстивення веще тво и водяними на ром в Если давле, е пара веще гва при персто и будеть  $p_1$  плотаю в нара с о и соотвіт твующи велични ція води (учуть  $p_2$  и  $p_2$  то котичества ови і тно персто інсьмах в воды и веще тва (удугь ото отнасля дру в ка пругу как)  $d_1$  /  $d_2$  Если до отношенте всико, то вещество явго сереходить своего линув ко тче ствомь воды обратное явлени про худит гогда когда  $p_1$   $d_1$  уда мало

Валькер гавет леционай цимер мысь пересеваола и воды ки из три 700 го дав споледи и 99°. Води об нары иметь пра этом гавтеме 7 го ка нары литробензола 27 ги. Такт какт мотим адиня вет во и 48 а пъдобет лода 123, го количества отновременно лерезоныемих в воды и гатробенама стое сится какт 733 × 18 27 × 123 г. е пристиантельно вакь 4 г. Несмогра на висстемное давлене пара вигробелзота или годы, ки ини ги и и, это соедителе с регонистея все же достаточно какт видно изъ прикаделнато отношения записи это отт гого что вода иметь инакти в литробенность вы окта мотекульрима вить. Даже ести органическое соедине не при киплина см. и его в водою иметь за втепие только 10 ггод, все же гереготка его ет водатимъ парамъ прои ходить де статочно быстро.

24. Для раздъленія двухь не смышивающихся жидкостей служить двинте тыная воронка (фвт. 18), сточная трубка которой спабжена краномъ. Этоть же приборь служить для извлечентя изъ водныхъ растворовъ веществъ, растворимыхъ также въ тетучихъ, не смышьвающихся съ водою жидкостяхъ, напр.: эфирф, нефтяномъ эфирф, хлороформъ, сърнистомъ углеродъ. Съ этой цълью вливають водный растворъ въ дълительную воронку, прибавляють эфира, улорофор-

ма и т. д., затыкають воронку стеклянной проблой и сильно взбалтывають объжидкости. Тогда растворенное въ водъ вещество переходить ча

оточна вы эфиры Послъ этого дають эфирмому раствору отстояться сверху и, вынувъ пробку, вышвають черезь кранъ воду Затъхъ эфирный растноръ сущать при помощи хлористато кальци или другого водоотнимающаго вещества и въ заключение всего отгоняють эфирь.

Извлечение это происходить быстрѣе югла, когда вепретию, которое иужно извлечь изы водьато раствора, трудяо растворимо вы воды и етко вы эфиры тогда мпотократнымы повторениемы операции со сыблями порцими эфира излежавить вещество ить воды полти нацфаю. Вы претивоположномы случать если вещество легко растворимо вы воды и трудно вы эфиры, приходится производить изблатываные много разъ, по даже и тогда догличается только неколное извлечение.



фи 18 Дълительная воронка,

Если из семиливанних в честь стою разириств сублава ст веще твом в развричнови, их объекто стою развричнови, их объекто строе развричнови в наком положения студеет остоине развовения, заком у быр то ветрый оворит, что в с ще тво и и и и в что у объеми развричнования свой тва кон пентрация в собим в проявать на толь что в кончестви и объект проявать на толь накодите то развричным что в кончестви и сублючения объект по разврично в кончества и ега и мы сублючения объект в кончество вещества, оставлее и в кончество развричных поравителя сублючения объект по дольными у объект по вещества, оставлее и и сублючения у объект по дольными у объект по вещества, оставлее и и сублючения разворителя сублючения у объект по дольными у объект по дольными у объект по дольными у объект по

$$\frac{x_1}{l} = k \cdot \frac{x_0 - x_1}{m} \text{ when } x_1 = x_0 \left(\frac{k \ l}{m + k \ l}\right),$$

TAKE BAKE 1 H W 060.0.44480 HE KOTHERTIARIN REPETABLISHED COROR

Втогая операція съ таких і же колічеством в порого растворителя даеть

$$\frac{x_*}{l} = \frac{1}{L} \cdot \frac{x_1 - x_2}{m}$$

или, подставала за път черва о урав попи имбежъ

$$x_1 = x - \left( \begin{array}{c} k \ l \\ m + i \ l \end{array} \right)^2$$

и дли и-той операцін:

$$x_n = x_0 \left( \frac{k l}{m + k l} \right)_1^n$$

то есть количество вещества, остающееся вы первомы разверитель сводь томы меньше, чемы больше и и чемы меньше дробы

$$\frac{kl}{m-kl}$$

т е. чічь (одине и количество офира) и чімь меньше і. Абсолютно полное из-

влечение ледостивлию, так в вак в пличина  $\binom{k!}{m+k!}^n$  модеть неодраническо приближаться къ нулю, но не будеть ему равна.

Примірть стілаеть оту форму у еще понять е. Для приміра выберем в растворь (слюбной ки лоты вы 1 втрі воды и надалімся копросом в слотью нужко вабатнывать с міншвать донь растворт в 200 куб упп. 4 вра чтобы втялечь прві пінтельно в вкисти изъ воды Птых пісь t=1000 ку дант. m=200 куб сант, каз маблюдецій дает і что ку пыму счетом к t=0, т е утілователь о, вы состопнім разновіся коп, мірты і бен юйной мистотіх вы фирі разна 80 ести въ воді она t=1. Если од таком для величны в в форму пы то долу віть

$$\frac{x_1}{x_0} = \frac{10001 \times 1000}{m + kT} = \frac{10001 \times 1000}{200 + 10000} \times 1_{100} = 1_{100}$$

Это мокалываеть что 200 ку сами фира толи одно о суб шваног о гаж жеть вь ведь вето сто объять селически растворе и блам остами о гаж жеть прожраться остами каждый раст с 200 ку сто, вт вод о гажи и только  $(4/12)^{31} = \frac{1}{4914}$  обща о количества кистеры, таки что практически изъ воды бу деть наваечена вся кистота.

Для наров ки ил '=6 Пос 4 черка о в вечени иль 1 итра вод 1 аго раствора ки оти 200 ку. сал, фора во вер остается  $\frac{6000}{200 \pm 6000}$  =  $\frac{30}{31}$  всей растворе этой в вод кислопы такт что дал то ско чан опратным в смиливаннем в можно то тиче догда о истоинели водка о растворы.

25. Выдъленте изъ смъси терроых вещество поконтен по большей части на ихъ различной растворимости. Lean изъ двухъ веществъ одно



не растворимо въ водъ, а второе растворимо, то пріемъ очень простъ. Если же оба вещества растворимы върастворителъ, то приходится перейти къ фракціонной кристаллизацін. Въ этомъ случав смвсь растворяють въ волможно меньшемъ количествъ растворителя и дають раствору охладиться. Сначала выкристаллизовывается болъе трудио растворимое вещество. Какъ только замъчается выдъленіе кристалловъ второго вещества, маточный растворъ сливають; иль кего при далья/эйшемь вулаждени или концентрации раствора посредствомъ выпариваныя кристал-

лимется другое вещество. Повторяя эту операцію изсколько разв., можно достигнуть полнаго разділенія веществъ. Ппогда закое разділеню очень

трудно, если даже растворимости чистыхъ веществъ сильно разнятся одна отъ другой. Это происходитъ отъ того, что растворимость одного вещества можетъ сильно измъняться отъ присутствія въ растворителъ другоговещества. Какъ растворителями пользуются водой, спиртомъ, эфиромъ, уксусной кислотой, бензоломъ и т. д.

Отворые твердых вещество от жидких производится посредствомы фильтрации вы Бюхнеровской воронки съ разрижениемы воздуха или бель него (фит. 19). "Отсасыванье" можеты производиться и вы стеклянной воронки, вы которую кладется ришетчатая пластинка, на которую помицаются кружки фильтровальной бумаги. Тогда воронку насаживаюты при помощи просверленной пробки на горлышко отсосной банки (фиг. 20), соединенной съ водянымы насосомы.

 Изъ вышесказаннаго видно, какіе методы примѣняются для очищенія веществъ; твердыя вещества очищаются кристаллизацей (повтор-

ной кристаллизаціей), жидкія перегонкой. Показателемъ чистоты можеть, строго говоря, разсматриваться неизманность какой-нибудь физической постоянной при повторной операции очищенія. Для сужденія о чистоть вещества прежде всего служить неизманность точекъ плавления или киппына, такъ какъ эти величины легко определимы и уже инчтожное количество примъсей оказываеть на нихъ заметное вліявіе Онт служать также очень часто для опредъленія веществъ. Именно, если получено вещество, относительно котораго существуеть предположение, что оно тождественно съ другимъ, уже извъстнымъ соединениемъ, то это предположение получаеть сильную поддержку, если точки плавленія и кипфина полученнаго вещества совпадають съ точками плавления и кипфиія извъстнаго соединенія. Отеюда видно, что опредъление точекъ кинжния и плавления принадлежить къ числу употребительнъйшихъ операцій органической хими.



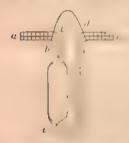
Фиг. 21. Опреділення точки плавлення.

Доказательство тождества удается еще гучне, если вещество сибигать съ тімь веществомі тождество, в которым в предпозагается. Если предположение вравитно то точка плавления остается для зміси за же самая, что и для чистаго вещества.

Для опредъленія точки плавленія поміщають немного вещества въ запаянную тонкостінную трубочку (фиг. 21) и прикріпляють ее къ термометру t. опущенному въ жидкость съ высокой точкой кипінія (оливковое масло, жидкій параффинъ, концентрированная сірная кислота) находящуюся въ трубкт авс Трубочку съ веществомъ смачивають кан тей этой жидкости и прикладывають къ термометру, при чемъ она пристаеть къ послъдиему въ этомъ и состоить прикръпление Сосудъ авс свободно прикъщивается въ стектянной колбочкть авс, котором также наполнена масломъ. Если затъмъ нагръвать авс на голомъ отнъ, то авс нагръвается очень равномърно и наступление плавления вещества можно наблюдать очень точно. Въ моментъ плавления отсчитывается показание термометра.

Точку кип вная определяють, доводя вещество до книвнія въ фракціонировочной котоб съ высоконоставленной отводной трубкой При этомъ пользуются укороченнымъ термометромъ, вся нить котораго помъщается въ нары книвщей жидкости. Для того, чтобы градусы не были слишкомъ мелки, употребляють тачле термометры, скала которыхъ одватываетъ небольшой температурный интерваллъ (напр. 50°). Наборъ 6—7 такихъ термометровъ одватываетъ температура отъ 0 до 360°.

27. Париах стот, слением в точскъ ки, выд и навле недля от няка органиче ких в соединента друго это пруга имбеть агазосие и ощелблегие другу в фианческих постоячених вар утот в аго что в Д и отредеения у блы-



Фи. 22 Пикножетря

диливажали по толиль преттавлисть велина вращения чтоско сти поляраваціи.

Изкоторыя соединел я гапр, герпентивь ахариий разверь и пр., обладають свойствомы вращать илоско то колебаний проссийнаго черевы вих и полоризованнаго луча вираво или визво от и яхы первозачалы аго положенля. Соединения обладающий этимы свой твомы называются от ти чески активными Для намфремия угла вращения плоскости полиризации оптически активными соединевиями пользуются такы называемымы по тяр и метромы в наибогде употребительнымы ввляется поляриметры. Я и и и и ха сриг. 25). Обращенный кы источнику свыта конець Запларата устроены такы, что вы не о можно вкладывать грубки сы жидкостями слу акция свытовымы фильтромы. Вы части Р ангарата свыть поляризуются, затымы проходить чересь трубку потоженную вы жетобокы Е строго опреділенной далица (100-5мо юги ), вы к торую заливается исымуючая на оптическую активность жидкость или растворы часть иле служить для измірення ведичяны вращення Вра щеніе пропорціонально длявіх трубки.

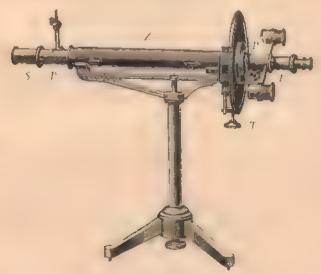
Величина вращения производимато какимъ-вибудь соединением в уголъ вращения) обозначается различным в образом в. Даютъ, напримъръ величину вращения, про-

навличато соединением в при трубкі занкой дляны это—у одні примо отечит двае вый въ приборі. Онь объявачается обывновенно черезь д. Удітльное в рашсенні выражаєтся угомы дідленным на произведени мін дінвы трубка за удільный вісь жидкости. Эта величина обозначается [д].

$$|a| = \frac{a}{l \cdot d}$$

, 44 l-1 и из трубки (въ дециметрахъ) и d-141 гъпый вѣсъ. Такимъ образомъ  $\lfloor \alpha \rfloor$  представляеть собою сполобилсть яранценія мещесна на единицу тли па трубки сі де вам з и для единицы вѣса, раздъленной на единицу объемъ.

Везичных вращения ахим ить оть цвыта проходищих в тучей Во и югих в стучеть для изубрений примачиется напримай и ить, дажный выспектроскова, желего ташю обозначающую через в D Для ныражения этого пользуются епиволом в  $\mathbf{z}_{D_0}$ 



Фиг. 23.-Поляриметръ Липпиха.

Если вещество обладаеть слабой способностью вращения или велѣдствие слабой растворимости его можно приготовить только очень слабый растворъ, во многихъ случаяхъ усизивають вращене, прибавляя къ раствору борную или мозибленовую кислоты или же урановыя соли. Върозтно, усиливающее дъйствие въ такихъ случаяхъ пронеходить встедствие образования сложныхъ іоновъ.

Кром'в опредъления вышеуказанныхъ свойствъ большое якачение имъютъ также опредъления теплоты сторания показателя предомления, алектропроводности и т. д.

## Дъленіе органической химіи.

28 Углеродистыя соединения дълять на два ставные класса. Одниъ охватываеть соединения жирнаго ряда, другой соединения ароматическаго ряда.

('оединенія перваго класса называются также соединеніями жирнаго ряда или просто жирными, такъ какъ жиры растительнаго и животнаго царства принадлежать сюда, названіе другого ряда основано на томъ, что многія изъ его соединеній обладають прятнымъ запахомъ, ароматомъ.

Къ жириому ряду относятся всѣ соединенія, происходящія отъ метана СН<sub>4</sub>; къ ароматическому ряду можно отнести соединенія, которыя связаны съ бензоломь С.Н., или съ соединеніями, ему родственными Дальне будеть показано, что между соединеніями жирнаго и ароматическаго ряда существуеть большая разница въ ихъ общихъ свойствахъ.

## Первая часть.

## Жирныя соединенія.

## Насыщенные углеводороды.

29 Вт. и 28 было учазано, сто жирный соединения могуть быль представлены, какт производные дереккаты, метана СП. Возгому мы начиемъ съ изученія втого уклеводорода.

Метанъ содержится възнать площихся иль пулкановъзакахъ, выдъзнется възугольныхъ изхугахъ и называе, ся поэтому также рудил чита изгамъ, кромъ, Кромъ того его называють также болотны изъта зомъ, потому что онъ содержится възнацъляющихся изъбелот за ахт. Онъ получается при сухон дерегон възменнаго угля и представляеть существениую составную часть сибтильнаго газа.

Подучить метанъ можно различнами способами

1) При помещи спытель Бертло. Берло проихскать смесь П. и СS<sub>2</sub> черезь трубку го раскаленной мідью, при этомь провеходить стадующій процессь:

$$2H_2S + CS_2 + 4Cn = 4CnS + CH_4$$
.

Такъ какт СS и И.S могуть быть подучень прямо иза этемемтыюто эта реакция представляеты собою синтель метава.

2) Волитьовлений окиен уплерода или углекистоты посредством водорода:  $CO + 6H - CH_4 + H_2O - CO_2 + 8H - CH_4 + 2H_2O_6$  реасции проходяция легко при каталиническомы дъйствия меткоры дробленнаго свез становленнаго) никкеля при 250—300°.

Точно та в же можно произвести примой сигтени метана и кногорода и у мерода. При этом г  $\rightarrow$ аступаст гран овъем и кри 47% и 1 атмесферб обща о да с и и получается 61% метана.

3) При смъщени каронда а домиць съ водою

$$C_3AI_4 + 12H_2O = 3CH_4 + 4AI(OH)_3$$

О другихъ епособяхъ целучения см. и п. 82 и 89.

30 Физическія в химическія свойства Мезапъ представляєть собою безівтный торогий такь безь занаха, уд. в 0,559 своз

Органическая химів.

духь — 1) проврещею (бел за энцален пр. 11 д. 180 агм сферах), деней Опеанлянской 162 и ставител ци. 180. Мяло рестворимь бъвост Опеанлянской разголесся пода се бало бо бане въ спира и пронячь разресом разголесся на уперода й воруюда Обленяют, и вересва вяка и элнал, хромовач вистова и дене вуют очень мер одо не свис гують ил не съвется пода и правили предоби мер одо не свис гують ил не одаления и на смъси съ свето родова и прича рефенента во сухома се Предобител и въ смъси съ свето родова и при се баго одален подучаются въ угольных видуалься име, но ист одален причина причина орудичена, "Бръду в Укор и ороми дъствуют на метанъ замъщая въ немъ атомы водорода при темъ обратуются за пода и при темъ обратуются за пода и при темъ обратуются за пода и при темъ обратуются за попад при темъ обратуются попад при темъ обратуются за попад при те

$$CH_4 + 2Cl = CH_3Cl + HCl.$$

- На замъна откот загома другимъ стой ве агомпосля на вывается мета тепетен, замъщениемъ Есни уторъ или оромъ дъяствують ва из бълкв по конечнымъ продуктома литлетел (СГ, или СВг,

31 Существует пально редустивенно доворовань общимы унименьных своиствую совершение аналогичных метану Соединения это этану С Н пропану С $_3$ Н, бутано с $_4$ Н, пентиче С $_4$ Н, искоат С $_6$ Н и технатриахонтана С $_4$ Н, Ихъ рормута можеть быть вредставлена общими выруженемы С $_4$ Н $_{25\pm}$ , которое годио и для формуты метана (п. 1) Подобы метану всі члены этого ряда трудно подлаготся обисленно же подвергаются дійствую концентрированной сърнов кислоты в заміщногь вудороду талу дами образуя соедивення вида С $_6$ Н $_{25\pm}$ 1С $_6$ 1, С $_6$ Н $_{15}$ С $_9$ 1 т. д.

Выстре чтевы этого ряда могуть быть получены ил пильную выпыпапримырь, можеть быть получень изы метана демыцевому вы постырнемы одного алума татоп домы и посты допцимы (Епетвемы на татьоп роза мв ценное составение метал печескимы и агрямы средыция Вур дах

$$2CH_xJ + Na_z = C_2H_A + 2NaJ$$
.

Продан можеть быть подучень по сакумощему урагие ш-

$$CH_sJ + C_sH_sJ + 2Na = C_sH_s + 2NaJ;$$

и и вооб је Е.Н., фебетвемь натри и г

гдв m + p = n.

Example 1 of the market of the control of the cont

Такъ какъ метанъ можно получить спитетическимъ съогобомъ, то вообще можно синтетически перучить забоя свединен с типа С.Н.,

32 И «му въздатура Принтде кие за уги код феда ("Н<sub>ида</sub>, обозвадается скончанемъ", зна"

Первы четыре члена этого регу метаму зтаки, препавы, бутаны имьють особых называть. Назывил остатывах образуются под тречесьную извани часств, соответствующих чисту ут теродизую атомовывы частидь какдага изызыку з чась напримеру. С.Н., назывляет я окманиях, С.Н., симреть нешисто в т. д.

Ва данасывием» вамъ придется часто разематривать алемпыя группы, которыя не мясть быть позучеты въ съобозномы состояни и воторыя може, фредстова в какъ получеты въ съобозномы состояни и воторыя може, фредстова в какъ получеты въ стенодороднов типа ("П<sub>то-</sub>

отняти мь одного водороднаго адома. Эти группы пальваемыя инэт да млеводородноми радикалами, общая формуза которыхъ, слъдовательно,
С"Н<sub>20-т</sub>, обозначаются замънос пъ псеченей соотныствующато углеводо
рода околчания "пъ" окончаниямъ "иль" Тът группа СН называется
метиклом» С.Н. отнялом» С.Н. пропилом» С.Н., бутиломя, С.Н.,
додекилом» и т. д.

Сами углеводороды ("Н<sub>же</sub>, на вываются та сысце в и ы и и и ред в тъи ы и и углеводорода и и, такъ какъ они насыщены водородомъ, т. е не могуть больше присоединить къ своси мотекуть ин одного атома водорода Вслюдетве ихъ инертиости въ химическомъ отношени ихт называють также и а раффина и и сродажный параффинь представляетъ ембеть выешихъ леговъ этого ряда ил валас параффинт производится отъ стовь рачит affines не имъкъскай родетка

Весь раз называется иногда, по имени зерьно чтена сто, разом в болотнато газа.

33 Въ природі у лекоророді уду СНД, верхнайся въ гримациомъ конкертова Сарал імерявликая верзі состоння изь смісн мионув вироді контонів изь смісн мионув виков до вистоні принад верзи по ті во пі сотивіснку-гомъ фраклання и перетомъ при верзи по ті пери поработьи вистиями, ще точан и удатення примісен пе принад межлицихь ві рату Сті, получаются гітичнай поработьи витора по принад Саман петучан засть тарегончендам мосту фо п 1 по по по пами пами петучан засть тарегончендам по ті фо п 1 по по принад пия не про сеятнато вфира, без зана язи сятровнія п со срадить пионие т.спь, рада особедно СПД, СП, п СПД.

Бензик амбеть антрокое примененс, какь дорочес для автомоби тей и кака растворитель жиревь максть и смоть печеому одъ служить также для чистки изапъз (химическия месть).

Погонъ, перегонзвад ися между 150—300 представляеть собою собственно и стростелую Серосилы во Тремудьаль доличестваль идущии для освъщения и отопления. О а высть пожара своя, ил лучогремення серонна темпли гамовая 40—50°, ветх ставряваем помиваются спогременны кероння То обстоисельного что при наделы керонняюй дамны оы гро веняхиваетс помарт, роз соличество от стоисельного метунахи принтеей, кеторые уже бил ставя в правини смі принтеей веняхи принтеей, кеторые уже бил ставя в наставний смі принтеей кеторые помичество легунахи принтеей, кеторые уже бил ставя в наставний смі принтеей кеторые помую, в вображе смісь паровт Напротива сста зама пальта керсупіомі, о вобожденнями по ресствоми сумисть, об поделоваю от туметь,

HOSTORY I TO THE STATEM OUT , FOR I I CLEEK COM ACCORDED IN KEPO IN. предвазначением для им. ев о віщею придокть опреділенно его температуры испольки Дь от е Чтеной стой тем гературы керосции натр Гнастся вы о оомы ан паратт и годи о у та авыпвается температура, чти, котогой и ропсходить испыльзы Міся парові перо в а съ воздухомь, пахот спися надыверосинемы Температура. при которой в пыхиваеть стен ній открыте на колдух 1 керосині оть діплижены къ нену слички пекитъ на въздолжи градуюва въ не опред чегвой ва прабор-При сч. уу нь и геряцей сийчки из хор - сличенчий керогия виблиций ком ист ук температуру она тучне в. Саман ин вы температура вспыт ки у таловтева нь Герками вт 31 полому вт протажь амбега керосинг, обладающь гендера турой в нь льд вт 22-24", температура, которую керосинь въ авмубленко можетт upospicin no tellys thous totals in an interpretation in the contract of the c га близко в гечкі. Чи одте теревые сорта упогресият грожадной массии част, его и по гому представляють значительную опасно и пожарова. Опытомы установлено что керосия с съ температурой в зыльи около 40 представляетъ прак тичесты безогальнай осветительный материал. Полтому пужен серемиться ка появляение законолательным в им ем в точки веньики продажныю кере ина до 40. ка къ это уже едълано въ изкоторыхъ государствахъ,

Ть части сырой нефти, которыя не перстоняются до 300° и остаются вт перстоиномъ кубъ, образують вазелин в при обыкновенной температурь волуматкую, въ очищенномт видъ бълую массу, служащую въ фармации для приготов тешя мазей. Затъмъ вателинь употреб агетя для смавыванья металлических в вещей для предохранения ихъ отъ окисления и въ этомъ отновения онъ имъетъ передъ мастами то преимущество, что постьдии съ теченемъ времени окисляются (горкнутъ) и разъъдаютъ металлических часта, тога власъ вателият, предславляетъ собою неигря въвенениемъ вонцество и на воздухъ не камъниется.

Нарарфинь, какъ уже упомяную представляеть собою смк кинящих выше 300 членовърда  $C_c H_{wx}$ . Выпькогорых в соргах в сыроп пефтикапримъръ, добываемой на Явъ, ати высше члены имъютеа възмачительномы количествъ, тогда какъ америкавская пефть содержить их в оченъмаль. Жад к и и а раффинь есть имскокниящий вродуктъ, получасмый при сухои перегопкъ бурато каменьато угля Спитита). З ем л я и о в в о с къщи о со с е р и т в в сръмающийся из Гальщи, влавнымь образомъ согоитъ изъ параффина.

34 Заклю ающа си влугри лежди вефть, въроптил, образовалась различили путичи одними лат услани образоватся являет и для тые на вприын соститель высткой тем те дтуга гри выста из дажлети. За эту ластезу говь

регозки ворва и при вы осомъ дав еза получить жизкость, сохожув на пату ральную пефть.

Озновне гоо род х гте се стих г жаравь милия за Платисе. По м 1 по трих от 1 год по тручительно остатьсь жи по тручительно остатьсь жи рами но сред об 1 г чать скомоми таких громат в х ма с в нефти нь опред за сомом о ко мбенту. По дру им тозащения источнакем г срамания жи не в кара на пред за указа за сомом возоро в Вт пре за ставина на сомом возоро в Вт пре за ставина на сомом пред на сомом пред на п

брата с от а, предоте на Муу си эку принцивает принско одностие не раздать дольного как в по удот ак вать из по чет по одности одност

#### Гомологическіе ряды.

опророжения из акциональства и из акциональной из порожению в при в при в порожению в при в при

Денко видав, какое упропрене и учения явлется рел платук винтемя новостя домото ических разова. Вубего гого, стобы илучать димически своистя, члудно соединску ил утдытности при томотогических в ридах можно томотов вовать с дягоменом так одиник чтомов. Что бы шать нь зтавных в серих в и войства возах остальных чтеновы этого ряда. Мы токориму, в сталяных мертах в такс аль владый чтем томотогичество, оста вроуб в месте, присущих и другим членаму, обтидаеть еще особыми в лики улатениям склиствами. Вы предлатаемон влият мы черядьния ясь юченемы не будемы остолящиваться на изучение чих индивидуациях в склуствы так, как их пеобходимо выдаеть болько при подробному стедил люму и учение органическог химии.

<sup>1)</sup> бибхоуос-одинановый, согласный.

из вой детил выпочности и при при при при почения и киприя удътниому въсу растверям сти и темпадъ изавления и киприя вооб де можно сказать, что въб ставовится тъмъ выпо- сът выше вът томо колическом в реду стоите степи реда

Въл качествъ присъра възниженр, ведениой табляцъ пряведены филяческия постоянных поружничалу стетевъ (40) параффиловато ряда

Фирму а	Ha nuite	Точка !	្តី ដោយ ដែល គឺ គឺ -	, Точка	Rundmin
		0 B (		1 27 5 6 4	3tta (1) 21
CH	Mr	-1860	0.415 (upm —164°)	( 161	, late of
C H	5	-172.1	0,446 ( , 0°)	41 }	t) v ,
C. H	1 4 7 - 12 - 12 7		0 ()	Li .	1 1
€,⊞	171	-	0,600 ( _ 00)	+ l	- 01
$C_{\rm g}H_{\rm gg}$	Пентанъ	-	0.627 (二十14年)	+ 30,3	1 1
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Гекскиъ		0,658 ( , 20°)	(   24 )	() Prof ()
C,H26	Гентавъ	-	0,683 ( , 20°)	100	OH 1
C <sub>n</sub> H <sub>18</sub>	Овтанъ	-	0,702 ( 1, 20%)	1 - 1 + 1	125 1
C <sub>9</sub> H <sub>an</sub>	Нонанъ	51	0,718 ( + 20')	114	149 %
C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	Деканъ	-31	0,730 ( " 20°)	1	172 %
C11 H24	<b>Ундеканъ</b>	-26	0,774 при точка кин.	1 1 1	1943
$C_{12}H_{26}$	Додеканъ	-12	0,778 " " "	114.5	114.5
C 14 H 39	Тетрадеканъ	+ 4 ;	0,775	7.35	25755
C <sub>18</sub> H <sub>114</sub>	Гексаденаяъ	18	0,775	287.5	2-5,0
C <sub>30</sub> H <sub>43</sub>	Эйкованъ	37	0,775	1, -1	
O21 H 44	Гензіікозанъ	40	0,778	21	
( 23H 45	Тризикозанъ	48	0,779 " "	1 1	
CarH es	Гентріакозанъ	68	0,781	1,14 ,,	
r <sub>is</sub> H <sub>ri</sub>	Пентатріаконтанъ	75	0,782	.4	
CasH <sub>102</sub>	Гексаконтанъ	191	-	. 1	

. Рто совестивание поветывает по ченове современна при ословенной емпературу представляет сово тазы в блуковие ставы во ставите выстава не облатиеть запуми выпасе устего грады этого рязламичесь характеромы него сремя тук веросия. Твор на ченица вева ословенують ченовь всеми нерветвориямы.

Azindalaso and to hanke to every activity of the angle of the following the second of the second of

The second production of the second production of the second seco

$$J = \frac{144755}{T^{11.158} \cdot T}$$

<sup>1,</sup> При давленій въ 15 м.м., также в сабдующіе члены.

1.4 \$\int 0.60 of a sace. The performance of the pe

Presentable entropy to the terms of our conjectures of the terms of t

The statement of the st

#### Изомерія и структура

37 Для формуны С $H_4$  в въстно тотько одно състник, тотько метиль. Точко такъ же навъс но тоты, одно гогранене для бормуны С $H_3$  и отно для С $H_5$ . Извъстны два сосдинентя обладающия формуно С $H_6$  три формуной С $H_5$  нять С $H_4$ , и т. р. Явледе вогда тал изи пъеколько качетвенно и количес венно сущихъ на своиму составу сосдиненти обладають различиеми филическимя в згудиничест з поэствамы, называется и сом с р 1 е 1 е 1 и от 1 одинального форму он начиваютел и том с р 1 е 1 но дучих вадаютел и том с 1 во 1 на получих вадаю орие от высом с 1 во авърстнува от 1 в 1

The store of the property of the state of the argument of the store of the property of the state of the property of the proper

Изомер ю можно объленит, гольго вы томы случать, если депустить, что атомы раздолжевы вы частидь во опредътенномъ неизмъняюмы порядкът онда именно этимы обстовленьствомы мы и можемы объясниты наомеры относь ег прои хождение на счеты различнал о раско гоженна относь ег прои хождение на счеты различнал о раско гоженна относь его произволяють относь и таку же втементовы.

, в на селущене пен міг отпіложенні зтановы вы частвай мы не дос , в я не пемі в престоєю уть частого ведопнизних по отпечене пру тов пру у Мосто, пет та ста что отпілявлутся на составної равнозітеля те міщая при втому относительнаго вчанивнаго расположенія.

38 вели звлене изомеры версть гологиценов опредолжного расан ожень атомовь вы частиць то дли не необходимо отватить на вопросъ, вать в расположены этомы въ силтив. Здров исходнамь душаюмъ являе с четырехатомиясть теграга зентность углерода. Расположение атомов в частиць метажа должно быль представлено вы видь



т с че пре едингды редства углероддаге атома удерживають каждая по одному ведороднему стому это единственная возможность такъ какъвъ атом, соединения атомы водорода не могуть быть саланы другь съ другомы ноо иуъ единственная единя да сродства уже насыщена присоединениемъ къ углероду.

Телерь ресм цимь тассе распетьмение атомны можеть быть пряиято для этана С.Н.

As readecible movers, orthous the (31) (Bifetblen random) in the control of a bill of the policions, negret (H, I mij hmlæm) office at repetibility and policions, negret (H, I mij hmlæm) office at repetibility and policions and office at the control office and the control office at the control of the control of the control of the atom is a control of the control of the atom at the control of t



Націпі (Ансьметт из кодистый мені із отнімая отъ двухь частиць сто юда арислем образлеточ эднь Отщет коне года имбеть стъдствиемъ то, что едіобіць срод'ява угтеродить од му удерживавших раявще ведь, ублиотел свободнями. При этомі сбразлютел дві пульцы

Но такъ какъ формула атала С.Н., то единственной возможной группировом стомовъ его частицы является та, которая получается при вълимвъв свали двухъ свободнымъ съпподъ сродства метитынымъ группъ

овод ви завай агожом виклюдь авглуацом на авомоть опластоновт опо от лице вы сменят опо от лице вы менен и выслуги на в сменят опо от выпласть в выслуги вы сменя инстонувать вы сменя инстонувать вы сменя выпласть вы выслучать вы выслучать вы выпласт объем общее набы агом вы исслите опидованиям объем общеенных общеенных выпластных выпластных общеенных выпластных общеенных о

гда X обозначаеть атомъ галонда.

Если это галовдопроизводьее эти в имбен съ въдистымъ метитомъ подвергиется обрабодь патримъ, съ снова произопдетъ соединение остатътвъ отпуда дзя произвы получается формула

или короче H<sub>9</sub>C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>8</sub>.

Такая слемы поторым вырык ю в рас отожение дтомовымы молекуль, которыя, стързательно, дають строева структуру молекуны, влямывнося структури куль вниг коветалуционным поромутами.

39 Стадоо ца прахар по а паваеть, каза в омеря можеть общо обласичи разменно структуры. Иза и ти изваетиях в ексивов, эть одио киняци гря 69 и имеющи удавный изст 0,6583 ари 209, и другов с, то а оп кинани кт 38 и уда намы высомы во 0 6 гд пра 17 57 Бервый получается д истиче вагр в и СП, СП «СП, порматьный в ст 3 сты я роли из в Па эссывани чынесьвыщимо мы должны привисать этому тексаву формулу:

$$\{[[a,b],a,b],a,b,b\},\{[a,b],a,b],\{[a,b],a,b\},\{[a,b],a,b],\{[a,b],a,b\},\{[a,b],a,b],\{[a,b],a,b\},\{[a,b],a,b\},\{[a,b],a,b\},\{[a,b],a,b],\{[a,b],a,b\},\{[a,b],a,b\},\{[a,b],a,b],\{[a,b],a,b\},\{[a,b],a,b],\{[a,b],a,b\},\{[a,b],a,b],\{[a,b],a,b],\{[a,b],a,b],\{[a,b],a,b\},\{[a,b],a,b],\{[a,b],a,b\},\{[a,b],a,b\},\{[a,b],a,b],\{[a,b],a,b\},\{[a,b],a,b],\{[a,b],a,b],\{[a,b],a,b],\{[a,b],a,b],\{[a,b],a$$

Но крои в воря, плаго одистато, рените цик отпорационалист посущи из изотеропията. Об, соед не за тек перевесия вы аронац. Тем долусонть что изомера, обусавливается развителямы расположенем асомовы ва молеку it, то мы притемы тъ выводу, что помера двухъ соединения С.Н.Л. доменты то во озътого,

жене атомова въ мотегу възначаето разъиные мъст 1160 расиложене атомова въ проца 5 изжето и то петъе пропилы отличаются отъ процаза зольо тъмъ сто эдинъ катородные атомъ его замъщевъ тодомъ, водисть и изопрочить межеть, стът гато пъо замътъ в стът стъдующамо формулу:

ести ворма виын подольне проин с мужете формулу СП «СП «Н Л,

Теза дъясивльки загрима на годистый изоправить, то подучается тексано ст точкой винчин эх. Оргода мужно в гренит, с структура его выражается формулой

Heaford 400th teleatth thankacter duar nponicions

#### Углеродныя цъпи.

40. Ha ochobard believer a dade suche, yet socioue uciba saciebernet forculi cbi i valpe in a donob, welly coood be optable ckili cequirement (but i valpe in a velo bi upo yet with a butter.)

The had been been to the period hole creative means of the vibration of the butter of the model of the best of the period of the

Угородал Пенстако вида закъона для 39) г. двероги д низнавается поряга невон эти противот сталалист в развется тепста из цин, примър чъзденската для двериета

Саквур вора омъ во торм пликъ . Пихъ казедая устеродный атому состигот испосредствено стузе за штее в исма другими тогда како иго развългинкам търму ест устеродные стомы, сиязанные пеносредствено съ время и и чет и чет дук, другими с'осдъенья съ перманьной длябо тувляются зеща вовение постублючою гереть названему матейькой буквою м, а соединеныя ст дугать неговой пласко обозначаются, ганали с яли в-соединеныя.

Объкъни здась е и праогрем и угла зболначени. Та и углеродним алом свъзань съ од сим в другим то онъ называется и ерин чени в саи зъвъется и ерин чени в саи зъвъется и ерин чени и в съ детъръми чет и ерин чени и в съ детъръми чет и ерин полит углеродны азомъ, столици въ кои съ дан, вковнается кои съ цим чет углеродны азомъ, столици въ кои съ дан, вковнается кои съ чем съ для от при углеродных згомовъ цъм оръ вумеруются при чем оръть изъ съ съ помера. 1

Чало коневная атом о обычалися со обысыный съ вямы 2, с.н. дующій В. в. д.

NOTE A THE TENT OF A COUNTY OF

#### Число возможныхъ изомеровъ.

41 Четыр уляменска эсть утверо асполном са тринцява огразева им ятомиму пра этоморы, по и вредвид в существо вние сталовую. От соедителы СП, бут ны, можно вредставить себь струк уримо 1/y, су 1/1 СН СП со такъ же, какъ и  $CH_3$ -CH- $CH_1$ 

CH,

Дручих в стор и стороднов и ва се ине со в форму и с Нове можены тря структурныя формулы:

Принимая выинеприведенных положения, мы напрасно пытались бы наити какия-ибо структуры ая формуды, кром'в приведенных в.

Если бы удлюсь получить вев измервыя соединения, которыя можсо представль этимь способомь, если бы при этомь не удалось получить измеровь больше, чамь предсказываеть теорія и если бы, паконець, ил основания спитеза и зам'ящены образующихся измеровь оказалось, что формулы ихь соозимствують установленнымы георіей структурнымъ формуламь то это явилось бы сильной поддержкой правильности нашихъ исходныхъ положеній,

Все это дълствителию, установлено въ огромномъ числъ случлеть, этимъ самымъ, наоборотъ, даетел важное вспомогательное средство для опредътелия структуры соедивения пос, если для него составатъ структурных формуны, возможных на основания зависпринетенцыхъ принциповъ, то сдик иль ину должна будеть выражать структуру вещества.

Однака во многих ступаку чисто изомеровь, которые могтя быть дыствизельно получены торат (о меньше чиста те регически возможныхъ. Причину этого пужно исаль вы гом, сто число возможныхъ изомеровъ очень быстро растеть вмъсть съ чистомъ угтеродныхъ стомовъ въ соечинении Татъ вычыстене, что для СН возмения 9 изомеровъ, для СП, 18 для СН, 35 для СоН, с2 для СН, 100 для СН, 355 для С Н,—802 и т. д. Хвинки не могуть заняться то пью тъмъ, чтобъ получить и примъръ, вст 802 и ючера съ формутой СъП, такъ сасъ есті други, болье важные, требующе ольта вопросы, въ возможности получить вст эти и омеры въ приъцить инкт ) те соянъвался, такъ бакъ методы получить вст эти и омеры въ приъцить инкт ) те соянъвался, такъ бакъ методы получены завъстных мы водъти вы не и всл дствое эт чо при изследовному сены завъстных мы водъти вы не и всл дствое эт чо при изследовному сены завъстных мы водъти вы не и всл дствое эт чо при изследовныхъ пельзо общась какихъчному разриацина лимуъ гру дютней ра обътолько чисто эксперамента вы тупа

## Физическія свойства изомерныхъ соединеній.

42. Пъв различнахъ измерзкъ вормальноля соединения им\(^4\) ють высиило точка кипівля это правило отпосился ве вс\(^4\) волоще томологическимъ рядямъ,

Hamston Tomas	кильні з померов стосына.	с 14 дующи	
п-гексанъ	CH, *(CH, ), *CH,	точка кирфиіл	69o
Металь индамияльная в	e ii şelfacif		$\mathcal{A}_{\{I_n}$
Drug of the L	CH, CH CH CH		100
La a pot	(CH) (CH)(H)(H)		54
Триметилогияметан	ь (CH <sub>a</sub> ) <sub>a</sub> • C • (C, H <sub>a</sub> )		460

## Спирты, $C_n H_{2n+2} O$ .

Способы полученія в структура.

43 Члены этого томологи гескаго рада могуть быть получены дійнетвичь обиси серебра на галондопр яглясяння углеводородовъзкириаго ряда:

Ст. этой цългю смъщивають по большей части юдопроизводное углеводорода ст. влажиой обисью серебра, растворенная въ водъ часть которито реатируеть, какъ извъстно, какъ издроскись (ср. "Неори Хим." и. 246) Образована спирта изътодистихъ производныхъ происходить при нагръвания ихъ съ больнимъ количествомъ веды до 100°;

$$C_{\rm H}J + HO = C_{\rm H_0}O + HJ$$

Тали на спирть С.П., О подъисиювать натраемъ, то изъ трамъ-молекулы спирта основождается атомъ водорода и образуется стединеше С.П.₂., ОМа, на ываемсе *алковаливомъ напуля*, разлагаемое вод но ма NaO II и спирть Патрия ъгмъщаеть, стѣ, овательно, одинъ атомъ водорода.

Ин этоть иставль, не вакон-тноо футей не вт состояния замышть болье одного ятомы водорода въ съпртъ если прибавить избытовъ нагръз то онь не входить въ реакцию Събдовательно изъ всъхъ водоредных в атомовъ спирта только одник облатаеть способностью замыщалься натріемъ.

Fe и обработать спирть трех- или папохлорислымъ фосфоромь, то получается клоропровзводное:

$$3CH_{a+}O+PCI \simeq 5CH_{b+}CI+HPO$$

На основания этихъ занныхъ мы можема поныталься опредъца структуру спирта. Гидроокие стидраті окися серебра можеть имульто и по структуру. Уд. О. И дъхуналентиви атому кислорода связанъ чуот вивалентивни атомуми серебра и подорода Тезена реакци при мъщени гидрата окиси серебра и подистио производнато можно представъть таку, что ст однои стороны освобождается атому тода отъ группы С.И., а съ другой атому серебра отъ гидрокситьнуй группы ОН. Стровате нью, группы С.И., и тодроженту зумьютя в можности согдивиться освобо дивнимией единицами сродства:

Суди по этему спосом образования, спирты содержать гидиоженть ими прупиу. Оба вышеприведенный воистра спиртовт пестиера влють это Бази строение спиртовы убразовается ферму из С.Н., ОН то видьо, что веб водоредные атемы ихъ связдны прямо съ углеродемь трома, пото завимающато въ частить совершенно особенное положение, а имет но прибоетыпеннат, къ кислородиему азому при чемъ постадний вт свою

The determinance is a column of the period of the interpretation of the period of the

То обетежне вы и дь дистыми грех в памулориета о фог форм стирны спомы переходать в удориеты остичене, и со сет тех ческ съ допущениемы индроместьном румить с ихы часак со

Уже изы эм, фи эмхы ррму (  $\Pi_{2}$ O и С  $\Pi_{2+}$ X видао, что тялойды етиноми ст вмусс ( OH - M ) и пред техня себь что при этом професь и, чосительна, лут в  $\eta_{2}$ X —  $\chi_{3}$  с приа эбм поиванотся на атомы х тог в фосф эр на с с сторть

$$3(C_{\bullet}H_{2n+1}\cdot OH) + Cl_{3}P.$$

Ири ке іструпрованія структураєй форму на для от дінеть. С.Н<sub>2++</sub> О, возможны тольке два стучал напр для стедівснію С.Н.О. ТЭ С.Н<sub>3</sub>-С.Н.-О.Н.; 2. С.Н<sub>3</sub>-О.-С.Н. дегко видіть. что вторам структурнав форму за че можеть быть форму за спирта, такь вака ва чет всі атомы водорода равнозначны и поэтому она совершени зе отм'єстета влажаго своиства спиртова. Точно такъ же съ этой форму юн четь а было ўы согтасовать дъйствия одиси сереўда за т допроваводым удалогодородова за вістеснирта. Перкая фармула, вапродявь, лова элеть за вістесні.

Выше мы вывеля страк уразделен иль иху сьойства. Паобо роть, страктурами формуты обласниють всл химичесския евойства соединен и Ода преставлюють соого кратае выражене этих свойств, этиму можно сърединга лачене этих формуть. Если на облювали изменя изкоторах, свойсть соединя и уталого установите его страктурную формуту, остально, свойства этого соединения можно вывели и и этом формуть. Въ осученениях самить уталого вывели и и этом формуть. Въ осученениях и вывели и и этом формуть. Въ осученениях и выбериях и дами.

## Номенклатура в изомерія.

44 А котоди агот стомологическое раза завывают я и заключающимся въ них в сводеродным срушам, металовые этиловый, проинловый в т. д. алкоголь. Племеры субев можеть осуществляться грема тутами. О развывлениемы угтеродных в ційней (2) положе влемь тидроклита (n-b) от облихь при шить вміжсь в это видно изъ сопетавления вломержых в а и ото ин оть  $C_n$  до C

Назнанів	Формула .	Точка кап'а-1 кія	Уд. жись пра 20° (d <sub>4</sub> 20)
77			
Пропиловые вакоголи С <sub>в</sub> Н <sub>в</sub> О  1. Нориздыный	CH, CH, CH, OH	970	0.804
2. Иво	он, снон сн,	81	0,780
Буткловые алкоголи С. Н. 10	,		
1 Поряжлений в чинч за	сп,-сн-сн-сп,он	1.7	0.840
2. Парявлення подвяты:	→ B →CH+CHOH+CH,	1 4	
8. Hso	(CH <sub>z</sub> ) <sub>z</sub> -CH-CH <sub>z</sub> OH	107	0,800
<ol> <li>Триметйзкорбиноть</li> </ol>	ен, -с•оп	53	11 790
Аннаовые алкоголи С, Н, 10	4	1	
1 Нормальный серинчала	HORD, HORD	1,5	. 515
2. Паобутнакаров и чт	CH, *CH+CH, *CH OH	11	0.810
3. В оричные останкарси тол.	сняси с и си,он	125	
1. Метильрогольарен голь	си си се ноиси,	110	
5. Метилизо гроли гларбия же	CH CHACHOHACH	112,5	
6. Ци тилкаронно в	( H <sub>5</sub> · ( HOH · C.H.	117	
7. Диметил отворыц выполь	CH +C+ CH+C, H <sub>e</sub>	102	
🤏 Дотвомар Сумака, былу	- Hartelloll	112	

Названы оканчинающием на "карбинода" когалывають, что всь алкоголи можно разсматривать, какъ меняловый алкоголь (карбиьа съ) въ которомъ ведородные атомы, кром3 тидроксильнаю, замыщены углевородимми группами Такъ изобутиловый синрть можно оыто пы налкать также изопрениялияму карбинолому, вторичный бутиловый синрту менияэтилкарбинолому и кормальный бутиловый синрту и-пропиякарбинолому.

Какъ видео изъ вышенриведенных, прымъровь, первичькие съпртами называются гуке, гидрок изыная срукси которыхъ свизная съ исрвичнымъ угереднымъ атомомъ (40) вторизмыми иди перепичными таки, гидрокен изыл срупна которыхъ присоединены къ вторичному или соотећ ственно третичному углероднымъ азма в. Вообще создъесна илизваются перзичными вторичными изи третичьзими смогре по тому, получены и они заубщениемъ водороднаго атома, соедиценнаго су первичнамъ, вторичнымъ изи третичными углерод ымъ азмомъ

С. Бловательно, первы нике спарты месуть быто представлены общей формулой:

C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>—CH<sub>2</sub>OH:

вторичные:

 $C_nH_{2n+1}$  -CHOH-- $C_mH_{2n+1}$ 

и третичные:

$$\begin{array}{c} C_n \stackrel{H_{2n-4}}{\underset{t'}{\cup}} C = O \Pi, \\ C \stackrel{H_{2n-4}}{\underset{t'}{\cup}} H_{2p-41} \end{array}$$

Общія свойства спиртовъ.

45. Пъкоторыя изъ физаческихъ своиствъ можно видъть изъ нижеприведенной таблицы, гдв показаны только кормальныя первичныя соединенія;

Ньакаги	Форкула	У	i, stend	7	Гочка кип		ia del de al PERSONAL
Метизовый сторть (этиловый спирть ) Бугиловый пирты Амаловый спирты 1 саставай спирты 1 саставайствай спирты Окталовый спирты Новиловый спирты	CH2OH CH2OH CH2OH CH2OH CH2OH CH3OH CH3OH CH3OH	t	0.817 0.806 0.817 0.823 0.829 0.833 0.836 0.839	8 *	66° 78 96,5 116,7 137 157 157 1915	1	12" 18,5 20.2 20.3 20 18 19.5 18,5

Уветичение молекулы на труппу СП<sub>2</sub> обустовливаеть здаст чочти постояньое повышение точки киньова (36). Только для первыхы чтеновыряда величика новышения изсколько меньше.

Отеюда видно, что и здвеътъцъв для углемодородовъ и. **42**) норма в нъи соединения имъютъ также высими точку клятыни.

Ниниие спарты от С до С<sub>4</sub> представляють собою подявыных жед кости, средне С<sub>1</sub> С<sub>3</sub> маслообрады, и высогот при обльновенног темисратура тверды вев они безикетны, по краиней м1рв од тенгул елояхь Въ толстыхъ слояхь они върашень въ жел вазый цв1ть и твит сингиће, чъмъ больне уперодныхъ атомова въ нихъ заключено. Первые чте им С<sub>1</sub> С смъщиваются съ водой во вевхъ отнешенихъ У высшихъ членовъ растворимость въ вода быстро падаеть съ возраставиемъ чиста итомовъ углерода.

Низине члены обладають виннымы запахомы, средне пахихть непріятно, а высши твердые не нубють никакого запаха

Удъльный въсъ всъхъ меньше 1.

#### Метиловый спиртъ, СН, ОН.

46 это соединение, на вываемое также *оревеснымы* спиртомы, по тучается вы большихы количествахы преимущественно при сухой перегонкы дерева вы желбяныхы ретортахы при возможно медлениомы пагръвании лучше получать его обработкой дерева горячимы и нераторнымы газомы и смысь СО и N<sub>2</sub>). Продукты дестильщи состоять иль газовы (главнымы ооразомы метаны и водороды), водящистой жидкости и емолы. Водящистая видкость исырой древесный умусы) содержити метиловый спирты, вы количествы 1—2°, но кромы него и многи другие продукты, среди нихы уксусную инслоту (10 %) и ацетоих (0.5%). Уксусныя кислота выды ввется обработкой блысй известью: метановый спирты очищается фракціонной перегойкой или другими способами.

Онъ примъняется въ техникъ при приготовасная ани инсовыхъ вра сокъ, форма въдстида, для денатурированъя (48) продажнато этиловато спирта и т. д.

Метиленый спирты горить багадно-голубымы пламенемы и сублины стся сы водово во всахы отношенівую дри этомы смашении происходиго уменьшение объема и выдаление теплоты. Физическия свойства его описаны въ п. 45, точка плавленія—93,9°.

## Этиловый спиртъ, С.Н<sub>5</sub>-ОН.

47 Этиловый спирть—обыкновенный продажили винный спирты. по вучаемыя вы больших в количествах в ебраживанисмы сахара и вещесты, се термащих в сахары, состава (Н<sub>1</sub> О, Подъ влижемы казалическаго вощества чимизм, которое выдышены фольмевыми грабками (Saceharomy-cetes), эти вещества расщельногся на устехистоту и спирты по форму бом, п. 232):

#### CH 92 20/H 0/42CO.,

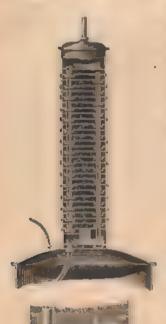
По этой форму і ремінруеть лочті 95 , і показы Вуксть со сипрому при момь полутлючен побринне продукть, запасерник, запасрвая кислопа и различные высине стирты того же раза, именно жигновы при мемь последо с до уманотек, въродино, не вузы сполоды, и изы бълкотиму, веществы, содержащыхся вы исходномы материалы. См. и 200.

Для тех ическаю получена сипрта неходиную матераломы беруть пе чистые виды сахара спо было бы слоянломы дорого), а матералы, ботатый крахмаломы (СИО), напр. картофель или эрынай зервовог хажбы длистыемы этамм (такы иза, исофермализмы ферментовы, и 232) крахмалы и ереводять вы мальтозу, когорая, присосцикая 1 частицу воды, расписывется на 2 частицы тлюковы

Те тераторинай ваз получае си арв продужаны постуха гада такждиме услями.

# $C_{12}H_{22}O_{21}$ -[- $H_{2}O$ == $2C_{0}H_{12}O_{0}$ , Мальтова Гаркова

Энзима, подъ дваствемъ которой проясходить сахаряфикація или обсахариванье, переходь крахмала въ мальтом, называется *биостоз, мо* ось получается изъ солоба, пригот вляемаго искуственнымъ проращиваньемъ





Фиг. 24.— Коловия (перегонный анцарать). а три отділенія. «Газріль»

ephobian visous lin nepereges a apandala noce thom quartari be maint of upintororight consensition of the maintain patent patent approximation of the maintain patent patent patent approximation of the maintain of the mai

Кърден рука — — т прожжей и ведуть брожение при 33 .

Пти перебуду и перегонкой при доступать в тупать колонных в аппаратовы (фит. 24), помудется 90 пирез доступать превосходить 18 Одоступать в тупать перевосходить 18 Одоступать в тупать в передостивных видкая маге, бор доступать в передостивных верем в тупать прахупать вед незумень питательных вещества ступать не бълки.

фикация), при чемъ получается свирть въ 95 объемных в проресторыпекнияция фракц и образують мастянистую съ неприяныма когах в жел кость, называемую с и в у пі н ы м ъ маслома оно состойта для выме в разомъ пъв высиих комологова эти юкаго спирта, а именно и въ амил ао спирта.

Оппртиме напитки дъимся на дв<sup>4</sup> группа а именно перематыми и пеперопланиме. Къ первымь принадлежать водка сспярть въ 40 бог можжеве, овая водка спврть, переспанный съ можжевеловыми ягодами коньякъ иму заемый перегонкей явнасит, д къ вторымъ отлосится и и во 3-6° спирта), ви то 5,5—10° сспрта матера (21° спирта в т. д

48 Продажный спиртъ (алкоголь) всегда содержить воду; чтобы получить изъ исто безводный или абсолютный спиртъ (алкоголь), къ высокопроцентному спирту прибавляють столько негашеной извести, чтобы кусьи ся выставлялись надь уровнемъ жвдкости, и затъмъ оставляють сосудъ постоять ит колько дней, или въ течене итсколькихъ часовъ нагръвають съ обратнымъ холодильникомъ, а затъмъ отгоняють спиртъ. Лет е и съ меньшими потерями абсолютный спиртъ получается нагръваниемъ высокопроцентнаго спиртъ съ вебольшимъ количествомъ негашеной илисти въ терметически закрывающемся котлѣ до 100° въ течене иксколькихъ часовъ.

Ісли хотять изъ разведеннаго спирта подучить изговопроцентный, то спачада их жно кондентрировать его посредствомы перегонки на водяной блад. Того же можно достигнуть прибавлениемы твердаго поташа до насыщения расспорт. При этомы жиды эсть дібдитеч на два слоя -нижний, водный и верхная, спиртовый содержаны спирта вы которомы достигаеты 91,5 обысмимую процентовы.

Абголютвый спирть тегко воспламеннопляся, безциатная жидкость съ свособрамымы запаломы. Оны кипить при 78% и затвердаваеть при 111.8, сорить бладноголубымы, слабо сиатящемия иламенемы, гигросковичесь и сманивается съ водою во всахъ отношенияль, при сманиеми пролеходить уменьшене объема и выдаление теплоты. Наибольшее уплотиење происходиль при сманиеми 52 объемовы спирта съ 48 объемами вслы 4,с по сманием, происходило при температура въ 20, то вмасто 400 осъемовы смаси получается только 90,3

Для того, чтобы убланься въ томь, что спирть двйствительно безводень, опредывногь его удъльный въсь, физическую изстоянную, когорая (та жидкостей иринимается ча то вакъ главны призвакъ чистоты ихъ Оченг удобный и чувствительный способь опредыены въ сипрту слъдовъ воды описанъ въ и. 74.

То состоятельстве что для индустрия и государства необходимо ечень часто опредылить содержание спирта въ водинахъ растворахъ, необхдило изасторыхъ ученыхъ, между прочимъ В аумула сра и Мен дел Бева, изгработать особыя таблицы, при номощи которыхъ на основании удкъвато въса и температуры такои смъси, можно изгислить содержание въ неи спирта Въ таблицахъ даны удъльные въса водныхъ растворовъ для содержания спирта отъ 0 до 100 / съ промежутками въ 1 , и для темисратуръ отъ 0 до 30° съ интерваллами въ 1 . Удъльный въсъ опредъляется по большей части ареометромъ.

Въ торговаћ содержание стирта на возныха раствораха опредълялось рань и.е обтемными процентами по спиртом ру Т ра ласса. Съ 1558 г. везті введены спиртом ры которые показывають содержание пирта въ сибои при нормальной температурѣ въ 150 въ въсовыхъ  $^{\circ}/_{0^{\circ}}$ 

Спирть употребляется, главнымь образомъ, какъ напитекъ Больший или меньний вредъ отъ его употребленія зависить отъ степени чистоты вкусу его особенно вредить примѣсь сивушнаго масла. Въ индустрии спирть употребляется для принотовлення лаковь, политуръ, красокъ, какъ исходный матеріаль для фармацевтическихъ препаратовъ (хлороформъ, улораль, юдоформъ) и т. д. Затъчъ онъ примъняется, какъ топливо, и употребляется для сохранения апатомическихъ препаратовъ. Въ лабораторияхъ спиртъ находитъ самое пирокое примъцение, какъ прекрасный растворитель громадиало количества органическихъ соединении Спиртъ, предназначенным не для питья а для виыхъ кълей, путемъ прибавления указанныхъ закономъ веществъ дъласся петоднымъ къ потребленно (де и а гур и р у е т с я к, въ такомъ видѣ онъ освобожджется отъ акциза.

Вт 1 сравни денатурирование производится посредством в приманления друговенного спирта и пиридила по для технических с целей приманлются и друго денатурирующия средства.

Реакилей на спирты «лужит» образование годо рорма при прибавледии къ списту раствора гадкаго кали и ioga (152).

#### Пропиловые спирты, С.Н.О.

49. Имжются два пропиловых спирта; одинь, пормальный кипитъ при 97 и имветь удъльный въсъ 0 804; другой кипитъ при 81° и обладаетъ удъльнымъ въсомъ въ 0.789. На основания выплеприведенныхъ положений возможны только два изомера, именио:

('H, CH, CH,OH нормальный проинловый спирть (Н, «СН(ОН)» СИ3. Изопроциловый спирть

Является вопросъ, какая структурная формула соответствуеть высокомниящему и какая ни ягокинящему проинловому спирту. Ответь из этоть вопросъ дасть реакція окисленія. Пля обонув спиртовъ при окислени получаются соединенія С<sub>Д</sub>О, но неодинаковыя для обонув; ибэ при дальнышемъ окислени соединенія СП,О (произоповый альдегить) полученнаго изв спирта съ высшей точкой кипіння, получается соединеніе СП,О, называемое произоповой кислотой, въ то время, какъ изъдругого соединенія СД,О (ацетонъ) образуются углекислота и уксусная кислота:

('H () сточка кип. 97') 
$$\rightarrow$$
 ('H () , Пропіонов, альдер. Пропіонов, кисл. ('H () сточка кип. 81')  $\rightarrow$  ('H ()  $\rightarrow$  (')  $\rightarrow$  (')

Проийоновая кислота имъетъ строение СН<sub>3</sub>-СООН; структура адетона СН<sub>3</sub>-СО-СН<sub>3</sub>; ниже это будетъ доказано. Отсюда видно, что только формула нормальнаго спирта допускаетъ образование соедичения со строениемъ проинововов кислоты. Ибо это образование можно объяснить замъщениемъ двухъ атомовъ водорода въ проинловомъ спиртъ одинмъ атомомъ

кислорода. Но это зам'вщеніе только въ пропиловомъ спирт'в можетъ вести къ образованію соединенія съ строснісмъ пропіоновой кислоты. Съ другой стороны отнятіе двухъ атомовъ водорода изъ С<sub>4</sub>Н<sub>4</sub>О только при такей структурной формулів, какая дана для изопропиловаго спирта, можетъ повести къ соединеню со структурою ацетона. Стідовательно, пирть съ высшей точкой кинівни долженъ имьть нормальное стросне, а спирть съ низкой точкой кинівня долженъ быть изопропиловымъ.

Вообще первичные и вторичные спирты различаются по своему отношенію къ окисленію.

Согласно приведеннымъ въ и. 44 общимъ форму іамъ, во всѣуъ первичныхъ сипртауъ имѣстея группа  ${\rm CH_2OH}$ , которая можетъ превратиться при окисленіи иъ характервую для пислоть группу  ${\rm -C_*} \stackrel{\rm O}{\rm OH}$  (карбоксильную группу); во всѣуъ же вторичныхъ спиртауъ имѣстея группа  ${\rm -C} \stackrel{\rm H}{\rm OH}$ , которая при отщен ещи двухъ атомовъ водорода даетъ группу  ${\rm -C}$ , характериую для кетори

новъ (гомологи ацетона).

Следовательно, при окисленіи первичные спирты дають кисломы съ темъ же числомы углеродишкъ атомовь, а вторичные кетомы съ темъ же числомъ углеродныхъ атомовъ.

Изъ вышесказаннаго следуеть еще и начто иное. При переусца нормальнаго пропиловато спирта въ пропіоновую кислоту и при образованій ацетона изъ изопропиловато спирта (алкоголя) окислеше происходить на томъ же атома углерода, который уже связань съ вислородомъ. Окисленіе всегда идеть именно такимъ образомъ; можно принять, какъ общее правило, сладующее положење; ести какое чилбудь органическое соединеніе подвертнуть окисленію, то оно проитойдеть вь частица на томъ маста, гда уже имаетслинелородь, пли, какъ часто выркъжаются, гда окисленіе уже и ачалось.

Нормальный проин ювый спирть можеть быть получень перегонкой сивупнатемальный проин представляеть безцийтную жидкость съ неприятнымъзанахомъ и сманивается съ водою во вскур отношения усласновной спирты 
также жидкость, но не содержится въ сивупномъ масть. Опъ получается 
нозстановленіемъ ацетона.

## Бутиловые спирты, $C_4H_{10}O$ .

50. Извъстны четыре бутиловыхъ спирта, т. с. такое ихъ количеетво, какое возможно по структурной теории. Возможныя структурным формулы уже даны въ и. 44. Здѣсь мы еще разъ разсмотримъ, выражають и опѣ дѣйствительно свойства четырехъ изомеровъ. Ись этихъ сипрговъ два, именно съ точками кипѣнія 117 и 107 даютъ при окисленіи кислоты съ тѣмъ же числомъ атомовъ утлерода. Слѣдовательно, опи цотальы имѣть строене 1 и 3, такъ какъ въ обѣихъ имѣется группа СН ОП. По основанамъ, которыя бу цутъ изложены дальне, алкоголю, кинящему при при 117°, принисывается 1 структурная формула, а кинящему при 107°—3 структурная формула. Трезій бутиловый спиртъ, имѣющ и точку глубыня 100°, можно перевести окисленіемъ въ кетовъ съ тѣмъ же числомъ услероцияхъ атомовъ, что выражается 2 структурной формулав Паконецъ четвертый представляеть при обыкновенной температурѣ твердое тѣло, илавится при 25.5° и кинитъ при 83°.

Всладствіе того, что на четырехъ теоретически возможных формуль три относятся къ тремъ вышеописаннымъ счиртамъ, для посладимго остается только одна структурная формула, формула третичнато 
спирта. Эта формула, отнесенная путемъ исключения другихъ соединений, 
къ спирту, имающему точку плавления 25,5, въ самомъ даль дастъ 
представленіе о его химическихъ свойствахъ Именно, при окислевни его 
пе получается ин кислоты, ни кетона съ четырьмя атомами утлерода 
молекула сразу расцепляется на молекулы съ меньшимъ числомъ углеродныхъ атомовъ. Если припоминть, что спиртъ долженъ имать групку 
СН, чтобы дать при окислении кислоту съ такимъ же количе-

ствомъ атомовъ углерода, или группу С Н (ОН), чтобы дать кетонь съ равнымъ чведомъ углеродныхъ атомовъ, то мы увидимъ, что ни одно изъ этихъ соединений не можетъ быть получено изъ третичнаго спирта. Слъдовательно, если и сдъсъ окислеше начнется, какъ это всегды бываетъ, у того атома углерода, съ которымъ уже свизанъ киелородъ, то молекула тотчасъ же должна распасться.

Вышесказанное относится ко већмъ третичнымъ спиртамъ: с и довательно, въ окистеніи мы имбемъ средство для распознаваны первичныхъ, вторичныхъ и третичныхъ спиртовъ, это получение мы можемъ формулировать такъ:

Первичный спиртъ дасть при окисления кислоту съ тъмь же числомъ углеродныхъ атомовъ, вторичныя спиртъ дастъ при окислени кстонъ съ тъмъ же числомъ атомовъ углерода, при окисления третичнато спирта частица его распадается съ образованиемъ соединений, язъ которыхъ каждое содержить меньшее число атомовъ углерода въ частицъ.

Существуеть еще алеколько других в способов различать регвичные, вто разгле и третичные спирты. Простійшимы является опособы, основанный га разголе ни спиртовъ при вагръвания Первичные спирты выпосить безъ разголения температуру вы 360°, точка киплата выпосить безь разголения расгадаются. Они вточно очереды выпосить безы разложения температуру вы 2.18° сточка киплата вафиллина, при которой ра падаются грепичные.

Итак в. для того, чтобы увлать, предстанаже в ля дан вой спирть собою исвичный вторичный или третичали спирть отредьляють плотность его паровы при двухь указанных в температурахь смотри по тому, пормальна она пли пПть сейчасть же можно огредьливь, съ каким в видом в лицта им имфемь дьло

#### Амиловые спирты, С.Н.,О.

Спирты съ пятью агочами углерода палываются амиловыми.
 Это—жидьости съ пепритивить запахомъ.

У одного изъ этихъ спиртовъ наблюдается замъчательный случай изомерия. Выше мы видьли, какое представление о расположении азомень въ часницъ могутъ дать показания изомерия. При тщательномъ изучения свойствъ соединения можно изъ всъхъ структурныхъ формуль, которыя возможны для даннаго молекулярнаго состава, установить одих, исключая всъ остальныя. Наоборотъ, опредъленная структурная формула можетъ быть годной только для од и о го соединения, такъ какъ структурная формула представляетъ собою выражение для вполить опредълсънато комплекса свойствъ; если комплексы эти не одиналовы для двухъ соединений,—это должно быть видво по ихъ формуламъ.

Однако въвъстны три различныхъ изомера упомянутаго каропнола, которымъ послъ самаго пцательнаго изучения приходится принисать одну и ту же структурную формулу (1). Формула эта:

гла структурная Бормута вытегаеть между прочимъ изътого, что эти алкогоди при окведении дають кистоту, структура которой легко можеть быть установлена святезоми. (166) Тря амиловыхъ спирта этого стросия имьють одинденые химическия своиства, яхъ физическия своиства также почты один в тъ же, но именно по одному изътиостъдвихъ они ръзко отмичаются другь отъ друга; если пропустить примочиненно полиризованный дучь черезъ слоп каждато изъ этихъ изомеровъ, то и поскость воляризации его вращается однимъ изъ вихъ вправо, другимъ— вабаю, з при прохождении черезъ зрет и ослается пензивненной; стигр тът отти чески активны (27,2).

\кинвый амиливый спирт стили аго маста 47 обта асть бики временент  $\sigma_{th} = -350$ . От отпичене оть исографиям а залахомы и т м с что не вывываеть каптая, какъ последній.

Такъ какъ различе этихъ оклически актичныхъ соединения здъсь и възругихъ подобныхъ случавув алененто отъ филической посто-

янной, тогда какъ мимическия свойства наъ одинаковы, то можетъ явиться вопросъ, не имбемъ зи мы здъсь дъло съ чисто физическимо различемъ, обусловленнымъ различнымъ расположенимъ молскулг, какъ это ватэддэгдөгэйс вай, атап доп на аданфасинд кы, атитулгод кэтиродиды товорять противъ этего Во-первыхъ то что различное расположение мо-RENTE MARCHIMO TOTALO RESTREE LAND TELAND, HOTOMA TO TOTALO BE нихъ модекалы могать имъть опредъденное положене по отношенло драть ю драгу, тогд какъ модекалы газовъ и жидкостей, какъ приинмають, движутся свободно по оптическая активность существуеть и у тихъ Для жизкостей можно быто бы еще сдълать допущене что пъ иихъ свободно дънжутся не отдъльная молекулы, а цълые конкломераты расположенных вы изимстиомы порядкь молекуль Если бы причиной оптилеской активности было это обстоятельство, то мелкия оптически акпивныя трла, будучи переведены въ нарообразное состолние, при нормальиой илогности паровъ не вращали бы плоскость поляризации луча. На езмомь двав вращение это происходить, какъ это показать Бто, а затъмъ Рериецъ Здъсь о различномъ расположени молскуль не можеть быть и рачи, такъ какъ въ нара пормальной инотности каждая молекула двигается отдально.

Во-вторых в. онтическая активность остается и у дериватовъ активныхъ веществъ.

Осеюда вытежаеть важный выводь, что вращение плоскости поляризации жидкими и растворенными веществами должно имфть причиной строенте самой молекулы. Вмьсть съ тымь вочикаеть вопросъ, какой особенностью строенія молекулы обустовливается оптическая активность. Дальифинее разсмотрфие посвящено выясненію этого вопроса.

Лввовращающий амиловый спиртъ, структурная формула котораго, какъ дано выше:

можеть быть обработкою газообразиммы юдовородомы превращень вы гооденный амала для котораго, стъдовательно получается формула.

Это соедињење оптически активно. Если јодистый амиль обработаетъ водородомъ *in statu nascendu* то атомъ јода замбинися атомомъ водорода и получится и ентанъ:

$$\stackrel{\mathrm{CH}_{3}}{\mathrm{CH}_{5}} > \stackrel{\mathrm{C}}{<} \stackrel{\mathrm{H}}{\mathrm{CH}_{8}} \, .$$

это состанение оптически не активно. Но если юдистый амиль еміншать сь юдистымь видомь и эту сміжь обработать пазріємь, то образуется тептань:

$$\begin{array}{c} CH_8 \\ C_1H_2 \end{array} \subset \begin{array}{c} H \\ CH_2 \cdot C.H_3 \end{array}.$$

оптически активное вещество.

Если чы попытаемся папти, чымь от прапотел этихъ три актавныхъ оппраски соединения отъ оптически исактивнаго непъла то увидимъ, что только въ этомъ последнемъ съ среднямъ укъгроднымъ атомомъ свяганы две одинаковыхъ (метильпыхъ) группы, тогда какъ ясь остальныхъ прехъ соединенихъ все четыре группы, связанныя съ среднимъ укъероднымъ атомомъ, различны.

52. Вавт Гоффъ открыть, что вообще вь оптически активиых в соединенняхъ имвется по меньшей мфр во синъ атомы углерода, связанный съ четырымя различными атомами или агомпыми группами. Такой углеродный атомъ онь назваль "ассиметричнымъ".

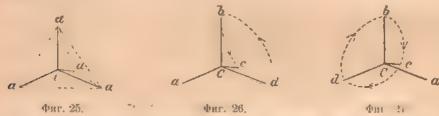
Выше мы уже говорили, что существуеть три амиловыхъ спирта съ одинаковой структурной формулой изъ которыхъ одинъ вращаетъ пложость поляризации вправо, другой—влёво и гретій неактивенъ. Существованіе греуь такихъ изомеровь при наличности од и от о ассиметричнаго угреоднаго атома представляетъ об цее явлене: изъ двухъ оптически активныхъ изомеровъ одинъ вращаетъ плоскость ноляризадии вправо на столько же, на сколько другой вращаетъ се влёво. Ва и т. Гозофъ показалъ, что если мы составить себь опредъленное представление о расположени атомовъ въ про транстив, то ок іжется, что это чисто изомеровь является необходимыть е пъдствиемъ существования ассиметричнасо углероднаго атома вы частицѣ. Ва и т. Гозофъ в пеходить изъ того, что четырехвалентность углероднаго атома обусловливается тёмъ, что из поверхности его находятся четыре центра притяженя Поэтому онъ способенъ присоединить въ себъ атомы или атомным группы по четыремъ направленияъ (съ четырожъ сторонъ).

Плъ раздичныхъ представления, которыя можно составить относительно азихъ париавления наибодъе согласвымъ съ фантами является представление, что устеродный атомъ находится въ центръ правизывато тегра дра и единицы сродства направлены въ угламъ послъдняго сем. фиг. 25) Беля въ двухъ моде ихи атомовъ<sup>4</sup>) помъстить группы В. Р и Q

о Понима по дальн Вших в равлядения замінно обле частя, если при отувит сем'я післо во вослен усперадних і атемовь сь их о единицами стод гва. Это легрудно сділать, выд'ялавь еб'я слачала людикь плу пробки. Онь пред-

соединення С•R<sub>2</sub>Q , С•R PQ или С•R<sub>3</sub>P на различныхъ мѣстахъ, то поворачивая модель, ее всегда можно привести из такое положение, что одинаковыя группы будуть совпадать другь съ другомъ, другими словами обѣ формы идентичны У соединении съ такими общими формулами изомеріи не бываетъ.

Для соединений вида C-RPSQ, т. е. съ ассиметричнымъ атомомъ, это допущение приподитъ въ двумъ изомерамъ поозиль фиг 26 и 27 (а еще лучие на моделяхъ) видно, что возможны два такъхъ различнымъ расположения этихъ четъпрехъ группъ, которыя относятся другъ къ другъ какъ предметъ къ своему изображенно въ зеркалѣ, и ви при какомъ по гожени не могутъ бътъ наложены другъ на друга. Такая фигура не имъетъ ни одной и юскости симметрии, откуда и название "ассиметричный углеродный ятомъ".



Одно изомерное соединение вращаеть илоскость поляризации вправо на столько же, на сколько другой изомерь вращаеть ее вліжо. Теперь причину этого легко видьть. Відь вращение плоскости поляризаціи обусловливается расположением атоминуть группь около ассиметрическаго атома углерода. Поэтому, если группировка, изображенная на фиг. 26, является причиной вращения илоскости поляризаціи вправо, то обратное расположение (фиг. 27) необходимо должно производить равное по прямо протявоноложное вращение Выше уже было сталано, что при существования въ молеку ть одного ассиметричнаго углероднаго атома образуются не два, а три изомера: однят правовращающья, однить тъвовращающий и однить оптически пеактизации. Но последния, какть это можно доказать апалитическимы и сиптетическимы путемы, когіда представляєть смісь рацияхь количествь право- и ліжовращающих в соединеній. Тогда вращення плоскости поляризаціи, частенню равныя, по протявоположным по шаку взаимно уничтожають другь друга.

ставлиеть согою атомы углерого. Едигилы солства можно приглавить вт як, не ососенью тонымы впроволомскы окс о 10 сан этомос вывостренным колдам и проволомска выключеный зартим по сагрависи муть положения и проволом втыкаютей вы примовым зартим по сагрависи муть положения проболе образить связу стомость и стомость принципальной поражения по саграмская образить связу стиме про кожи нарики, разглясая образить показываеть, что группы отанчаются другь оть друга,

Эта изомеря, называемая пространственной изомергейным стерео изомергей, не можеть быть выражена обыкновенными структурными формулами на плоскости отсюда и получается кажущееся противорьче, что будто бы одна структурная формула можеть представлять два различных в соединения. Поэтому введениемы теории Вант Гоффа о расположения атомовъ вы пространствы совершение не затрагивается тоты валеный принципь, что изомерия зависить отъ расположения атомовъ въ частиць

53 Кром вышелложеннаго объя венля оптической азочеры, мыслямы еще два которыя отнако пемогуть быть вурнымя. Имелно междо вело бы думать, что епиницы сред тву у сероть по атома не равнолітины. Тогда соедатення типа СХ удавани бы изомеры, чего инкогда не наблюдалось.

Затем можно было и плодать из долужения, что узланою изочери являеть раз ичное движенс атомові вистри ча тилы Тогда ситическая изомерів толж із быле бы исчетать и по темературь усопетнаго или, таль васт при ней прекращается палжено атомовь и истепетное положенсе тем ерстурь вызымато бы ученьшение разтіли врущательной сто осности изомеровь то и ма это пыть ям малкиших указацій опыта.

## Высшів спирты, С, Н, , +20.

54. Объ ихъ физическихъ свойствахъ см. п. 45. Изъ нихъ слёдуетъ калать истиловый спирт», С. Н. «ОН, представляющий главную составную часть спермацета, и мирициловый, С. Н. «ОН, содержащийся въ ичелиномъ воскъ. Число возможныхъ и юмеровъ для этихъ высшихъ соединений конечно очень велико, число извъстныхъ, напротивъ, «очень мало. Изъ высшихъ членовъ извъстны только нормальные, первичные.

О способахъ получения вторичныхъ и третичныхъ спартовъ см. п.п. 97 и 111: объ опредълени гидроксильныхъ группъ въ органическихъ соединевіяхъ п. 95

#### Алиоголяты.

55. А погозяты суть соединения, получающием вамыщевимы водородилго атома вы пироксильномы остать в металломы. Самыми извыстными являются метилать натры СП «ОХа и этилать патры СП ОХа, былае порошьи, образующе кристальнуеския соединения съ соотвілськующими спиртами. Оки легью растворимы въ этихы алкоголяхы, применяются при многихъ синтелахы.

Прежде дучали, что при праблядения воды къ раствору адкоголята въ абсодотномъ спиртъ вся вода идеть на образоваще NaOH и спирто, но изыскания. Тобри де Брюдина изказали, что при этомъ наступаеть состояніе равновьсія:

Доказатель 180 этого въ н. 62. Альстоль и 1 дый ватръ превращаются, эначить, отчасти также въ 10 ду и алкоголять. Спиртовый растворы этилата натрія обычно получаемый путемы растворелія кусочковы лагрія въ избыткі абеолютнаго алкоголя, лостепенно становится коричлевыми вся Ідствіе окистительнаго процесса (обравоваї імальдесида см. п. 115), межь тімь ра творы метилата натрія выметиловомы спир; в оставыя безы изміненія Веліздствім гого послідній растворы часто заслуживаеты предпочтенія при синтевахы

#### Галоидопроизводныя, эфиры простые и сложные.

56 Въ пеорганической химий извъстны многи соединения, содержащия (идроксильную группу. это основаятя, которыя обнаруживають больное сходство въ своихъ свойствахъ, Это сходство легко принисать приехтетию въ нихъ общей для вебхъ составной части ОН, которая въ водныхъ растворахъ присутствуетъ какъ юнъ.

Водлый растворь епирта не проводить электрического тока: ельдовате и по. алкоголь не разлагается на юны, что видно также и изь того, что такой растворь не обладаеть ислочной реалијей, г. е. не содержить юновь ОН. Вубсть съ тъма является копросъ, имфють ли спирты вообще свойства основаній.

Отвіть на это должень быть утвердительный, такъ какъ алкоголи вступають съ кислотами, выд'яляя воду, въ такія же резиціп, какъ в основныя вещества.

эти соединения, похожия на соли металновы, называются с до жимыми эфирами.

Соотичтетвенно отлично основаны оть алкололен, и способы получены сложныхы эфировы отличается оты способа образованыя солен.

Образование соли въз вледоты и ослования проведодить моментально. Это реакция поновъ, такъ какъ водородный онъ кислоты соединается съ пидроденливамъ пономъ основания ("Неорг Химия", и 66)

$$[B' + OH'] + [H' + A'] = [B' + A'] + H_2O.$$

Образованіе сложнаго зопра напротиву в јеть крайне медленно, оссбенно изи объюзовенной температурћ. За съ мы имбемъ реакцио между не тонизированными адкоголемъ и кислотой

Вообще доказано, что реакцы іоновь совершаются сразу, а молекулярныя протекцють по большей части медленно. Многия основания могуть отщеплять воду и превращаться въ антидряды или окиси. И въ этомъ отношения спирты походять на основания. При отщеплени одной молекулы воды изъ двухъ молекуль спирта получается сосдинение  $C_nH_{2n+1}$  ()  $C_nH_{2n+1}$  или, если отщепление воды про-изоплю у двухъ различныхъ альоголей,  $C_nH_{2n+1}$  ()  $C_nH_{2n+1}$ . Соединения эти на изваются и росты и и эфирами, соединения второго вида на изваются с и 5 и али и и и эфирами.

#### Галоидопроизводныя.

57. Галовдики соединения могуть разсматриваться, какъ сложные эфиры галовдокрои водныхъ кислоть какъ это вытекаеть и изъ образования ихъ при взаимодънств и альоголя и галовдовод рода.

$$C_{r}H_{r+r}OH + HA = C_{r}H_{r+t}A + HO$$

Побы приготовить этимъ дутемъ галондное состинение, насыщають сипрть сухимь галондовотородомъ и затъмъ нагръвають въ закрытомъ ацпаратъ (элаянаой трубкъ) или съ обратнымъ холодильникомъ

Нагръвають также алкогодь съ сърной вистогой и галондными солями щелочныхъ металловъ:

$$C_2H_1OH + H_2SO_4 + KBr - CH_2Br + KHSO_4 + H_2O_4$$

О двухь других и способахъ образования галовдныхъ соединегий, кото рые бити уже всколь в упомянуты (30, 43), нужно сказать еще слъдувощес

Дъи тв. сталондных в сое (пнек.й фосфора на силтъты Пиогда опо вроделаеть всема бурко Поэтому при приготовлени бромистыхт и в доцинута сединений исходять не из головых в РВ дал в РЛ, а прямо угольебляють фосфора и бромъ или юда. Напримъръ для приготовления бромистато этила въ кръплий этилован спиртъ вводять изкоторое количество перастворяющитося въ немъ краскато фосфора, за тъмъ по кан имъ и р и л и в а ю т в то д в и хорошенько охлаждають, Въстана вааля брома образуеть съ фосфоромъ РВг, образующи съ валого лемъ бромистый ятилъ:

Бромы осторожно тобавляють до таль норы, пока не введуть ыс о слыдуемаю по уравьемые количества его. Затамы оставляють состты и стоять, чтобы реакция пропыла возможно полно и вы результать получь ють емысь, состоящую главнымы образомы язы фосфористоя кислоты и бромистаго этила. Гакы какы послъдиш киниты при 38.4°, а кислота ислетутато оба соединения могуты быль раздълены перегонкой на водяной банть

Тонь у что сыто сказано, что продуктами резкий липети и данили и браном в фосф эристая кисанта и бромистый тиль, тогда вазувименриветенное уранели чозволеть предполагать, это зам состоять и эти ко иль нихь прукь вещетвь Реакши органических госумистий ризко прохудить апило нь больши и твъ случаень радомы ст. ланиой реакцией примаеть оджа наи нъколько и оточны кы Причину исто нужно визъть въ тей

легкости съ которой органическия еседињения разачактя и дей твукть пробы и друга. Во матинка учалую и по очных реакцы (втакте причи, й образовани аморфинахь мате окраге пых и вътемным ий, от овтене извъти подо названия от холети, применения при по от при названия от холети, применения при по да возмосто получить и июдиты побочной реакци. По отпоситы дер, и то де возмосто получить и июдиты побочной реакци. По отпоситы дер, и то фермации мучаю, иди ком (ромиста, о отна образовательный мучаю, иди ком (ромиста, о отна образования отна образования образова

РВг<sub>в</sub> + 3С<sub>2</sub>Н<sub>в</sub>ОН = Р(О.С. Н<sub>в</sub>)<sub>3</sub> + ЗНВг.

58 ДЕЙСТВТЕ ГАЛОВДОВЪ НА УГЛОВОДОРОДЫ ЭЛИМА СПОСОЙОМЬ МОЖНО ПОЛУЧИТЬ ТОЛЬКО УГОРИСТЫЯ В ОРОМИСТЫЯ СОСТИПЕНИЯ, ТАКТЬ
КАКЬ ГОДЬ НЕ ДЕЯСТВУЕТЬ НА УКЛЕВОДОРОДЫ ПО ВРЕМЯ, КОГДА ЦРУГИМИ МЕТОЛЬКО ВЪ РЪДЬИХЬ СЛУЧЯХЬ ТАКЪ КАБЕ ВЪ ТО ВРЕМЯ, КОГДА ЦРУГИМИ МЕТОДЬМИ МОЖНО ПОЛУЧИТЬ ГАЛОПДОПРОВЕВОДИЗЕ ОС ВРИМЪСТ СУОДИБІХЬ СОСДИНЕНИЙ, ИРИ ЭТОМЪ СПОСООЪ ПОЛУЧАЮТЕЯ СМЪСИ БОГ РЫЯ ЧАСТО ТОЛЬКО СЪ
ТОУДОМЪ МОГУТЬ ОБИТЬ РАЗДОЖЕВЫ ВА СОГТЯЮТЬИ ЧАСТИ

Причинь этого явлены цвѣ. Во-первых в при смѣшей и одной модекулы  $C_i H_{m+2}$  съ моделу 1010 у 10ра, или бром у реакция замыцения идеть не исключительно по формулѣ:

по одновременно получаются съединенля СН,СЕ, СДН<sub>я</sub> СЕ, и т. д., при чемъ, конечно часть углеводорода остается не вошедилей въ реакцию.

Образование тихъ в испихъ продуктивъ замъщения можетъ чыть, какъ что гомпаль Шерлечверъ, у правен почни сомствъ, если "тихъ вать налидами на мары винищихъ углеводородовъ.

Другой причиной является то, что газонды становятся на различныхъ мъстахъ молекулы углеводорода Така папримъръ, при дъйстви улора на пентант получаются первичный и вторичный узористые амилы:

59 Въ нижеприведенной габлицѣ укладны ифкоторыя теоретическія свойства галондныхъ соединеній:

У, лев гододъ		Volume 1		Сромт	s Traff	LANCTERS		
Фји	Назваше	To the KM-	ут віст	TOTES EN	र मा मा है।	ग्रह्म ५३ सम लोस्स	) уд въ т	
				1				
€H <sub>a</sub>	Моталъ	23 7	0.95266	-4,5"	1.732-01	-47	2.393.18	
C,H	HATE.	1135	(=9]×i×	47,4°	1405151	6280	1,944-14	
C.II.		+ 10 0	0.5(1.5.0)	-1	1383-05	10233	1.786-05	
C.H.	перв бутилт	74,	0.1807/02.5	1010	130 - 05	130°	, (4d (P)	
C <sub>B</sub> H <sub>11</sub>	л-перв амилъ	1070	0.901000	1,800	134600,	1560	1.54467	

Иль этой таблицы вилно, что только самыя ийший улористыя соединенія и бромистый метиль представляють собою при обыкновенной температуръ газороразныя твла. Большинство дугихъ-жидкости, высщие члены твордыя тыла. Удъльный вьов улористых в соединений вообще меньше 1 и повыжается по мъръ возрастания числа телероднымъ атомовь. Уд въсъ инзинут членовъ бромистыхъ и бодистыхъ производныхъ значительно больше 1, но понижается съ возрастањемъ числа углеродимув, дтомовъ, такъ что высше члены этого гомологическаго ряди тоже дерче воды. Въ водъ всь эти соединеные растворимы очень мало, и, напротивъ, легко растворяются во мяотихъ оглавическихъ жидкостяхъ, Нимпе члены имають приятный эфприым запахь. Галоидопроизводный но своему дъвствио на воложновител вистеми от гадокримую состинения металловь. Галовцы постыдиную въ водномъ наи сииртовом в растворћ тотчась же и и цы о вынадають вы видь галоиднаго сергора. Илтротивь, иле фастворя талондопроизводныхъ органических в соединения при дъйствия на вихъ з отновислымъ серебромъ или в все не выдывется галовднаго серебра или выпадене происходить только постепенно.

ото явление объясняется клил во и 56 тымь, его въ первочь случай мы имбемь реакцио тоновт, а во втором молеклириче реакцио. Она дока вывасть, что растворь талондопроизводить углеводородевь совеймь не содержитт или содержить очень мало галовдных, оповъ

Газоплопровлюдных могуть быть переведены одно въ другое Можиз напримъръ, годистых производных подучить нагръваниемъ хлористыхъ соединенай съ КЈ СаЈ и т. д. Часто эти превращения идуть не націлаю, 1 навнымъ образомъ тодистыми соединеными польодются для введения ноьыхъ улдевородныхъ радистыма къ органическия соединения

Намі тим в фторопродавотных услеводора ова эки ботве летучи чімть соот і экиція это міни стедиветня и моэть Сать между прочимь волучіты чій твімі фло метле сербра в сербри эторы.

# Сложные эфиры другихъ минеральныхъ нислотъ.

- 60 Издътны сложные эфиры очень маогих минеральных вислоть Большинство изг нахъ не имбеть ин теоретическато ни практическато мачения Обще мет для получены суть.
  - 1. Дъйстве вистопы на абсолютный спирта, напр.,

$$(H \ OH + H \ ONO) = H_{2}O + C H_{2}ONO_{2}$$
. Азотноэтил, эфиръ

2. Пыствие галонднаго соединения на серебрящыя соли, напр:

: Действое улорангидридовы минеральныхы кислогы на алкоголи или алкоголяты:

Однако важны к и слыг с в риок я слые в фиры, этиловый эфирь сърнов кислоты или втилос в риз и к и слота СД О•SO И получается при субщении этиловаго спирта съ концентрированной сърной кислотой. При этомъ не происходить полнаго превращения: наступаеть изкоторое состояне равновъстя (см. и 99) и потому всегда остается свободная сърная кислота, которую приходится отдълять оть полученнаго сложнаго эфиры этого легко достиглоть, перево із этило ърную кислоту выбаріевыя, стропщеныя или кальцевыя соли, которыя легко растворимы въ водь, тог да какъ сърновислым соли этих в элементовы въ водъ перастворимы. Полгому неятрализмоть смысь углекислымы баріемъ, чтобы получить растворъ баріевой

соли этилогърной ъпедоты (°11/80), изъ которой, посредствомъ раздо

женія ся потребнымі, количествомъ с†рной кислоты, получають свободный сложный эфиръ Опъ представляеть собою при обыкновенной температуръ маслянистую жидкость, см'яшивающуюся съ водой во всъхъ отношенияхъ въ водномь растворѣ резлагается на сфрило кислоту и алкоголь, при обыкновенной температурѣ медлению, а при температурѣ кипѣпія обыстро.

Бариевая соли , та о Тримул кого раздилаются своей растворимостью в водё поотому бракцю лой кристалливакией ихи можно доча ти) отдёлат друсоть друга Таками образовь Пастеру удалось извлечен аниловых в сыфтовы, киллиса пра 10 13° которуе можно получить ружкцю пой персто кой сивувенаю маса отділить одине ки эктивный амиловый алкороль отъ изобути карбинола СН

Соли эти юсврвой кислоты кристалли уются хороню, калевай соль си имогда употреблются для получения эфировъ Напримбръ, очень удобим получать бромистан эталь сухой перегонкоп смъси бромистато кали и калівной соли этилосфриой кислоты:

$$KO \cdot SO \cdot O \cap H_1 + Br K = KO \cdot SO_2 \cdot OK + C_2H_1Br.$$

Средний метиловый обирт сбриой кислоты  $(\mathrm{CH_3})_4 \mathrm{SO_4}$  получаети при переговы мери брый кислоты дане аго мети оваго эфирал в гразріженномъ пространстви:

 $2CH_1H80_4 = (CH_1)_2SO_4 + H_2SO_4$ .

Онь представляеть собое маслалистую андкость, запящую при 188°, часто примъняется для введела въ соединения метиллыхы дулгы.

# Простые эфиры.

61. Строеніе этихъ соединеній, изомерныхъ со спиртами, дается синтезомъ В и л л ь и м с о п.а.: дійн твіе алкоголята па галондопроизводныя:

$$C_n H_{2n+1} + ONd \leftarrow J C_n H_{2n+1} + C_n H_{2n+1} + O C_m H_{2n+1} + NaJ$$

Этоть синтель является дальнъйшимъ подтвержденемъ установлевнато въ и. 43 допущения, что въ алкоголитахъ замъненъ металломъ водородъ гидроксильнато остатка, такъ какъ установлено, что если бы это было не такъ и, слъдовательно, если бы металлъ замъщалъ водородъ, свизанный непосредственно съ услероднымъ атомомъ, то формула метилата натрив, напримъръ, была бы

и при дъйствия годистало этила изъ него быль бы полученъ пропиловый спиртъ:

# C.H.J. + Na.C.H.OH.

чего на самомъ дълъ ивтъ. При этой реакции подучается метиловый эфиръ, когорыи дъяствительно вмъсть эмпирическую формулу (пиртъ, но сонсъмъ не обладаетъ (войствами послъдняго.

Синтетт В и льа и ода преть х рододале и тогда, когда и отодать растворень вы сламом спирт сламумитря 50 од Дале при стои в рассиленте реакци идетт лочти заклаю Отсках выдко, что дале вы такомы растворт альоготять наприя смерлинел, какы таковой т е не превращаясь при длястии вода вы спирсы и \attraction при сходить вы противном в случат не при сходило бы образовація эфира.

62. Напослъе извъстимъ соединениемъ въ гомологическомъ ряду пристых в наприять является этиловый эфиръ, или обыкновенный ев и дотогоринение дел на вотем не серинение добратерии пепетонкой этиловаго спирта еъ Сърион кислотой. Для этой изыи смбсь 🗟 вьсовыхь частся спарта (90%) сь 9 въсовыми частями копцентированной скриов кислоты нагръвають до 130 - 140 - Перегоняются при этомъ жини, и вода пость того какь дестиляция вачалась, въ перегонную колбу иль дідительной воронки пусклють струю спирта са такой быстротой, чтобы количество смаси въ колба оставалось приблизительно нестояннымы. Тогда происходить дальнічное образование эфира, одилью, когда вы колох призиго уже инстерное количество содержавшатося первоядувально въ смъси спирта, дестижлять становится все богаче спиртомъ. пока наконець образование эфора не прекратится совершенно. Объясрыется ато следующимъ образомъ спиртъ и сърная кислота дають сначала, какъ мы видьли это въ и. 60, этилостриую кислоту При напръвани съ водой последния обмыливается и даеть снова кислоту и спирть

Если же вубсто воды на этилосбримо кислоту дъйствуеть этиловый сииртъ, то совершенно аналогичнымъ процессомъ получается эфиръ и сърная кислота:

Стадовательно образование эфира поконтен на образовании этилосарней систоты и ся разложени на этиловый эфира и сарную кислоту новыми порцими спирта. Такъ какъ сърная кислота при этомъ освобождается, то она можеть снова давать этилосарную кислоту и т. д. Отеюда слъдовало бы, что небольное количество сарной кислоты можеть препредить въ эфирь неограниченное количество адкоголя, чего на самомъ дъть не получается Объясияется это тамъ, что при образовании этилосърной кислоты изъ спирта и сарной кислоты получается вода:

Образующаяся вода отчасти перегоняется съ полученнымъ эфиромъ, не часть ся остается въ колбъ и разтагаеть только что образовавнуюся этплосърную кислоту на спиртъ и сърную кислоту, когда содержание воды въ смѣся перегонной колбы начинаеть переходить извѣстиую границу, то образование этплосърной кислоты прекращается совсѣмъ, а вмъстѣ съ тѣмъ прекра цается и образование эфира.

Если вы первоначальную смысь вмысто этиловато приливать какой-нибудь другой спирты незадолго переды началемы персгонки, то получается смышанный эфиры:

$$C_{2}H_{1}SO_{4}H + HOCH_{2}=C_{2}H_{1}\cdot O + CH_{2}+H_{2}SO_{4}$$

Это стужить доказательствомь того, что образование эфира цайствительно распадается на цва вишеска канима фазы

При о овтежный токим в стого и из провора в сперкить крои вода спрообжаетной и нежью ствотори в заместь веда, 50, и отчасть оперь, а за также преговавать на водиног свик при 55° (то у слоитя всё обих в коги честь ведено ержащагося въ фил пирт, его водить съ вобит и или тори ими воды и де ти лируют и чтом стна у салы воту спата а втог у гористы вальцевъ и наконець надъ натриенъ.

63 Діэтиловый эфирь представляеть собою безцвітную легкоподвильную жидкость, кинящую при 35,6. Его точка плавления дежить при 1176°; она легко воспламеняется и горить світящимся пламенемь, иміветь сладковатый запахъ и при прододжительном вдыханій приводить въбежознательное состояще. Такъ какъ послії пробуждения почти ність неприятныхъ послідствий, то эфирь предпочтительніе хлороформа для наркоза. При испаренни эфира происходить сильное понижение температуры, колба, въ которой находится эфирь, покрывается снаружи слоемъ дьда,

если пропусканіемъ сильной воздушной струн вызвать испареніе афира. До введенія коканна эфиръ примънялся вслъдствіе его охлаждающой способности при испареніи для того, чтобы производить мъстную анэстеню (замораживаніе) на тълъ. Въ водъ эфиръ растворимъ мало при 25° растворяется 1 объемъ эфира въ 11.1 объемахъ воды; вода также растворяется въ эфиръ очень плохо (2 объемныхъ процента при 12°). Вслъдствие своей инакой точки кинънія эфиръ весьма летучъ, а такъ пары его воспламеннются очень легко и съ воздухомъ даютъ варывчатую смъсь, то съ нимъ нужно обращаться осторожно и работать на значительномъ разстояніи отъ пламени.

Эфиръ постоянно употребляется въ дабораторияхъ для растворения и перекристаллизаціи многихъ соединеній пли для выщедачиванья водныхъ ры гворовъ. Растворенный въ эфиръ хлопчатобумажный порохъ представляеть собою коллодій. Помимо этого эфиръ также примѣняется вътехникъ.

64 Гомологи. Диметаловый эфира СН, О СН, который можеть быть получень тімь же пособомы какы и отыкновенный сюпь, пред тавляеть собою газы сежилается при—20.) Выслие голомоги—виды ста за наивысние -твердыя кристалличе киг тыла в в имътъ удъльный высь менду 0,7 и 0,8.

Эфиры сравнительно трудно поддаются химическимъ воздъйствіямъ. При обыкновенной температурѣ кислоты, щелочи и пятихлористый фосфорь на шихъ не дъйствують натрий не выдъляеть иль нихъ водорода. Но если эфиры нагръвать съ газондоводородными кислотами, то получаются галондопроизводныя. Гакъ НЈ уже при обыкновенной температурѣ даеть спиртъ и галондопроизводное:

$$C_n H_{2n+1} \cap C_n H_{2n+1} + H = C_n H_{2n+1} J + C_n H_{2n+2} \cap H$$

а при нагр'яваній подучается вода и годопроизводное:

$$C_n H_{2n+1} \cup C_n H_{m+1} + 2HJ = C_n H_{2n+1} J + C_n H_{2m+1} J + H_2(),$$

# Сърнистыя соединенія.

65. Элементы, стояще въ вертикальныхъ рядахъ пергодической системы, обладають, какъ учить неорганическая химія, еходствомъ типовъ ихъ соединеній, что относится къ одинаьовости ихъ атомности, и кромъ гого проявляють сходство химическихъ свойствъ, а также сходство свойствъ соединеній. Опыть показаль, что свой тва органическихъ соединеній, въ которыя входять элементы какой-нибудь изъ вышена ванныхъ группъ, обладають свойствами подобныхъ имъ неорганическихъ соединеній со всѣми оттънками сходства и отличія, иногда свойства ихъ выступають

Алкоголи и эфиры можно представить себѣ производных одинъ или оба водородныхъ атома которой замѣщены углево; одинъ радикалами. Соотвѣтствующия съринстыя соединенія могуть быть та «же путемъ произведены отъ сѣроводорода Слѣдовательно, они и тобыть представлены формулами:

$$C_nH_{2n+1}SH \times C_nH_{2n+1} \cdot S \cdot C_mH_{2m+1}.$$

Первыя называются меркантанами, вторыя ттоэфирами. Аналогия этихъ соединений съ алкоголими и эфирами ясна прежде всего изъ способа ихъ обралования; потому что, если вмъсто КОН дъйствовать на галондопроизводное КSH, то получится меркантанъ:

$$C_nH_{2n+1}X + KSH = C_1H_{2n+1}SH + KX$$
.

У меркаптановъ мы снова находимъ ту особенность спиртовъ, что одинъ водородный атомъ, въ от ичне отъ всъхъ другихъ атомовъ молекулы, способенъ замъщаться металломъ. Поэтому на основании соображеній, сходныхъ съ приведенными въ п. 43, мы можемъ принять, что этотъ водородный атомъ связанъ съ сърой, такъ какъ онъ отличается отъ всъхъ остальныхъ, присоединенныхъ прямо къ утлероду.

Такъ же, какъ эфиры получаются дъйствіемъ галондопроизводныхъ на алкоголяты, и тюзфиры получаются обработкой металлическихъ соединеній меркантановъ, такъ называемыхъ меркантидовъ, галондопро- изводными углеводородовъ.

Вода среднее соединение сфроводородь слабая кислота, сообразно этому алкоголь даеть алкоголяты не со щелочами, а только при дфиствін на самые щелочные металлы, тогда какъ меркантаны образують меркантиды даже сь основаніями тяжелыхъ металловъ. Спирть, трудно растворимый въ водь, напр , амиловый спирть, не растворяется и въ щелочахъ; меркантаны перастворимы въ водь, но легко растворяются въ щелочахъ, образуя меркантиды, т. е. обладаютъ кислотнымъ характеромъ

# Меркаптаны.

**66.** Кром'я описанных в способовт, меркаптаны получаются и дѣйствіемъ  $P_2S_5$  на спирты:

$$5C_nH_{2n+1}OH + P_2S_{5--}5C_1H_{2n+1} \cdot SH + P_2O_1$$

или перегонкой смѣси растворовъ каліевой соли этилосѣрной кислоты и сульфгидрата калія:

# C.H., 080, K-KSH-C.H., SH-K, 804.

Эти соединения представляють собою жидкость съзначительно болже на кой точкой кипъния, чъмь соотвътственные спирты, меркантанъ, напр., кипить при +6°, метиловый спирть при 66° они характеризуются к райне пепрактным ъзанахомъ, свойство общее почти всъмъ летучимъ - ърнистымъ соединениямъ.

Нашть органь обощиля очень чувствителень из запаху меркантановы, инчтоживание ихъ следы, которые не могуть быть открыты химическими средствами, узнаются по запаху.

Соединены меркантановъ съ металлами меркантиды извъстны въ большомъ числъ, между инин много такихъ, которым хороно кристаллизуются, такъ папримъръ, соединения ртули, получтемыя дъйствемъ меркантана на слесь ртути. Отеюда эти соединения волучили и свое название: corpus mercrio aptum было совращено до названия меркантанъ. Подобныя соединения получаются и со многими другими металлами, напръ, съ висмучиль мёлью и свинцомъ, послъдиня окращены въ жетный цвътъ. Изъ всъть меркантидовъ меркантанъ можетъ быть выдълень въ свободномъ состояния дъйствиемъ минеральныхъ кислотъ.

## Тіозфиры.

67. Тол рары можно годучать как в чествобу, указанному вт т 65 также и обработьой киспыль заразовы сървой ки тоты сырки тымы кадилы К.5

$$2C_*H_8 \cup SO_8K + K_8S_{-3}(C_2H_8)_2S + 2K_8SO_4.$$

Тограры теттальный соединетия, облазает, я вы неочи центом в вида отспатительным в залахом в, исчетаю, им в преттал стати ст породнам в міди ови редставляють обою тера своримыя вы почт житкости ст сляями металлов в обра увли двойный осдиналыя, кадр «С.И., «М. С.Д.», и м. сталот тах чательным в свойвом в соединальный стати, кадр «С.И.», мето продвых в подопродиводных в, обраул ври тах лический стати, у того ов в При обработы, их в влажной окичны веребра J заминяется ОН.

а получають с ти  $\rho_1$  стоя оки си уть фон а об че ко растар, имы вы вод  $\rho_2$  сти  $\rho_3$  к,  $\rho_4$  оки си и сы ти  $\rho_4$  сочи и облациоть встян свойствами остований, чам  $\rho_4$  задые в то данеть изв воздуха услеми югу и сы вислодами дане, оми Въ их ста оттиму еслих  $\rho_4$  адир с $C_2\Pi_{\kappa,3}$  С, съра являете рединствен имя этемент уы куюрай во обене, ди останать бот ме осто од сважитаваю агома или од юга и при  $\rho_4$  во обене. Ди останать сельстви од обене в их резельстви од обене в их резельстви од обене в их резельстви од обене в обене в их резельстви од обене в обене в

Сфроводородъ медленно окисляется кислорозомъ всядуха. Такое  $\kappa r$  войстко проявляють в меркантавы при этомъ оки дакть двусфилистые эфиры с. и тто- эфиры), напр.,  $C_zH_z$  S-S- $C_zH_z$ .

Что при окистения здёсь д'йствительно отпадаеть вопородь, связанный съ екрой, и что двиголфиры д'йствительно имбыті вышеуказанное строене, доказываются темъ, что эти соединситя подучаются также нагріваніемы каліеной со и отпастрной кислоты съ  $K_2S_2$ .

Окислы обрановых соединентя  $\binom{r_n}{k}_{n+m+1}^{m+1} > 80$  голучного окисленень тюфировы альной вислотой. Ихи съруждура легко ханаетей по голу, что они легко волетанов о ист спова въ тюфира если бы вледородь были свизти в утлеродожь, любыло бы леновложно, такъ ваки ли спирти, яи эфиръ се търсото своего кислорода при улиродомъв, възстановлени

Сульфоны сунь соединеныя которыми врими ывають структур альформу  $C_0H_{1,n+1} > S(t)_1$ , 68) Они получаются сун от t сильномы обиспечии тосфирав . а также общением обисновы сърпистых исседилений водородомы и майсилосской перводствиваниямися.

## Сульфонислоты.

**68.** Сульфокислоты представляют продукть иль аг сокисления меркантаговы азотной кислотой Онт. имткить формулу С<sub>п</sub>Н<sub>ча+1</sub>SO<sub>2</sub>H. При этомы окисления усто водогодный радикаль остаемя негропутымы готому чиссопи этихы ульфокальты получаются также и при действии юдистаго производнало на оты сфранстой кислоты.

## C.H.J+Kso.K=KJ+C.H.so.K

Така кака въ меркантанаха стра прямо связана ст за еродома, то и въ судъфоки дотаха это должно Съть така же Доказаваст, стоттит что удъфокислот в могута снова во стаковиться въ мерканданы. Полому строев е эти суд роковой кислоти будеть: СН<sub>4</sub>-СН<sub>4</sub>-SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>

Той соединени  $C_n H_{2n+1} SO_1 C_n$ , иза которате выстими воды из его вате и ва дучени сульфоки лота. Итакъ, строевте пости си виралите

# CH, CH, SO, OH,

при чем гостается веревисьными могро — майеть зи группа SO, строение S

или (), другими словами, жязяет я дв стра четырех для шестиаложной (у з фокцилогы являются очень сильтыми кистогами ост представляють собок криста

фонистоты являются очень сильными кистовами онт представляють собос криста вическия дильно гипросвоимческая траз, леско растворамыя въ всд1

Вы тривко что упомянутыхы обработки  $C_n\Pi_{n+1} \circ C_n\Pi_{n+1} \circ C_n\Pi_$ 

$$\frac{C_{2}H_{6}S}{N_{0}+B_{1}C_{1}H_{6}+\frac{C_{1}^{2}H_{6}}{C_{2}^{2}H_{5}}>5O_{2}+NaB}\;,$$

структура которыхъ видна по ихъ образованію.

#### Азотистыя соединенія.

#### I. Амины.

69. Въ и. 65 было подчеркиуто, что свойства и органическихъ соединений въ произведенныхъ отъ нихъ соедивенияхъ органическихъ во мнотиуъ случаяуъ выступають сще ясибе, Соединения, о которыуъ мы будемъ говорять въ этомъ отдълъ, даютъ новый превосходный примъръ въ эсомі смысть

Подъ аминаток вообще подразум вають соединения, которыя могуть быть произведены оть амміака замъщеннемъ его водородных в атомовь углеводородными радакалами. Наиболье характернымъ свойствомъ амміака является то, что онь образуеть соли съ кислотами, крямо присоедилиясь къ посятьднимъ:

При этомъ алоть становится изъ трехазомнаго пятнатомнымъ, отъ чего лависять его основныя свойства. То же самое можно скалать и объ аминахъ.

Они проводять - по меньшей мірт нялине члены въ эквимолекулярнымъ воднымь растворамъ электрический токъ лучше, чімь аммиакъ (ср., Неорган, Химон" или, 66 и 238) и слівдовательно являются боліве сильными основаніями, чімть онъ.

Точно такъ же обстоить дТ ю съ гъми органическими соединеними, которыя соотвътствують зидрату окиен амоня NH\_OH Послъдний невърватель въ снободномь состояния; но онъ образуется въ водныхъ растворахъ амміака, онъ представляеть собою весьма непостоянное соединение и уже кинсчениемъ раствора развилается цъликомъ на воду и амміакъ. Его основным свойства весьма слабы, т. е. водные растворы содержать небольное количество тоновъ NH си OH, такъ какъ соединение въо проявляеть больную наклонююсть къ распаденно на NH з и П2О. По такое распадение оказывается уже невозможнымъ для соединений, которыя вмъсто четырехъ водородныхъ атомовъ группы МП3 содержатъ четыре услеводородныхъ радикала; напротивъ, эти соединения, какъ показаль опътъ, являются очень устойчивыми. Такъ какъ азотъ въ этомъ случаъ не можетъ снова стать трехатомнымъ, то основныя свойства этихъ соединений въ сравнени съ МП4ОН настолькоусиливаются, что амины разлаганаются на тоны гакъ же легъ

ко, какъ и щеточи, т. е. уже ири разведени до т<sub>т. и</sub> нормальнаго разведения диссоциация оказывается полли подной.

Амины образують съ изатяной и золотомъ двойныя соли, сходныя съ твоиными солями аммиака (NH<sub>2</sub>).POU, и (NH<sub>2</sub>)AuO<sub>1</sub>

## Номонклатура и изомерія.

70 Смотря потому, сколько водородных аломогь амміака однігь два или веф три замфиены угленодородными радикалами, ампіны называются первичных (амядныя основанья, амуды), вторизмичи (имидныя основання, нупув) и третичными (питрильных основання, нягрилы). Соединення XR<sub>2</sub>OH CR уллеводородный радикаль) посять название тетра асмищенных аммонійных основаній.

Изомеры аминовъ зависить отъразныхъ причинъ Прежде всего она можетъ, какъ у адкоголей и г д поконться на строения угдеродныхъ цъней затъмъ изомерно можетъ обусдовливать положене агома азота къчастицъ и, наконецъ, объ эти причины вмѣстъ. Кромѣ того, туѣсъ нужно еще принятъ во внимание первичный, вторичный или третичный хараътеръ амина.

Соединение С.Н. N. можеть быль процила или изопролита: мина С.Н. С.Н., С.Н., Х.Н. извичный метилетиламинь

$$CH_{a}$$
 NH, вторичный триметитаминь  $CH_{a}$  N. це тичный  $CH_{a}$ 

# Способы образованія.

 Если пагрѣвать водили яли спиртовый растворъ аммака съ тадопдопроизводнымъ, то происходить слъдующи процесъ;

I. 
$$C_sH_{c_{s+1}}$$
  $Cl + pNH_s$   $C_sH_{s+s}NH_s$   $HCl + (p - 1)NH_s$ 

У теводородный радикаль становится на место одного водороднаго атома XII, который съ атомомъх юра изы газондопрониводилно образусть у юроводородь. Получасмый такимы образомы удорисний водороды встрачаеть вы развора какы аммыкы, акы и первичный амизы в соединяется поэтому съ обоими.

Остающийся свооодный вервичный аминь реагируеть съ гатоидопроизводнымъ такимъ же образомъ дальше:

$$H. C_n H_{2n+1} C + NH_2 C_1 H_{2n+1} + (C_n H_{2n+1}) NH_2 H C + (C$$

Изкоторая часть и этого вторичнаго амина остается свободной и реагируетъ дальще:

$$\mathrm{HE}_{-}(\mathrm{C}(\mathrm{H}_{2n+1})_{2}\mathrm{NH} + \mathrm{C}_{n}\mathrm{H}_{2n+1}\mathrm{CL} - (\mathrm{C}_{n}\mathrm{H}_{(n+1)})_{2}\mathrm{N} - \mathrm{HCI}$$

И наконецъ, третичный аминъ, освобождающийся изъ соли подъ дъйствиемъ аммиака, присоединяется къ галондопроизводному и даетъ галондпую соль тетразамъщеннаго аммония:

$$W_{-}(C_{n}H_{-n+1})N+CH_{-n+1}CI=(C_{n}H_{2n+1})_{1}N\cdot CI$$

При вышепряведенных разсуждених допускалось, что аммакъ выть из избытить но если даже этого и изть, то вообще при нагрявании галондопроизводных съ аммакоми продессь протекаеть вст эти четыре филь Конечнымь продуктомь этого процесса являетея, слъдовастное, смысь первилныхъ, вторичныхъ, третичныхъ аминовъ и тетразамъщенныхъ аммония. Но все же засто можно выбрать такое отношение аммака и галондозамъденнаго, что излучаелся опредыенный аминъ какъ главизый и родукта разамъщенъ такъе боль ное вляние на роду получаемаго продукта реакция.

От рабова и по вы от ваммониных востований очень тегко, такж какь вы то время какь амины зетучи а низние представители ихы раке газообразных думониным основан в песпособым перегопяться. Стадовательно, если къ мъси газоваркъх солей аминовъ и аммонияных оснований прибавить бакаго кали и подвергнуть растворъ дестилляции то перегонятся только амины. Дът выдътелия залоприыхъ солей первичныхъ аминовъ изъ колучений смъси примъняется главнымъ образомъ фракционая кристаллизация, по меньшен мъръ для анлипуъ членовъ ряда, высике и гены удобиъе раздъляеть фракционной перегонгой см. также и 72).

Существують различные способы получения первичныхь аминовы безы примъси вторичныхъ и третилныхъ .см. п.п. 75, 85, 354 и 409;

Сторость образованы подястых в приэтиламина и подопроизводнаго приниму аммонивых соединены изъ триэтиламина и подопроизводнаго (или бромопроизводнаго) устеводороду опредътяльсь Мезецгутъй и ымуъ. Это бимолекулярная реакція:

протекающая сообразно уравненію:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

t "Неорг. Хим" и 50» г.д. k постоянная реакци,  $\alpha$  и b выраженным въмолеку бахъ первоначальным количества амина и годопроизводнаго въецинидь объема да с количество обоихъ, воинедине по истечения времени t въ реакцио. Въ дъиствичельности результалы онытовъ доказываютъ постоянство k, вы истечной изъ приведеннаго уравнения

При постановкъ закихъ опыт въ смъщивались опредъденный количества амина и то фиронзводилго въ одномъ и томъ же растворителъ: температура держат съ постоянной и черезъ опредъленные промежутки времени сопредълялась везичина ж. Оказывается, что постоянство к пром-

вляется въ самыхъ разнообразныхъ растворителяхъ. Но больное различе ведичинъ k зависить обыкновенно отъ растворителей При взаимодъйствии триэтиламина и юдистато этита, если растворителемъ служилъ тексанъ, величина k опредълятась въ 0,000180. Если же оба реагента растворидись въ метиловомъ спиртъ, то k=0,0516, г. е. въ 286,6 разъ больше.

это не единичный случай при очень многимь реациямь растворитель оказываеть сильное вличие на скорость реакции. Удовлетворительнаго объясисии этого явления у насъ еще изсъ

72. Первичные, вторичные и грезичные амины разко отличаются друга ота друга своим в неодинаковым в отношением в из взотнетой вислота ПОХО

Первичные амины при д'йстви взотистой кислоты длють спирть съ выд'яленіемъ свободнаго алота:

$$\stackrel{C}{=} \frac{H}{OH} \stackrel{N}{NO} = C_{\sigma} H_{2\sigma +} OH_{\uparrow} N_{z} \stackrel{+}{+} H_{z}O,$$

процесст, совершенно апалогичный разложению взотистолислаго аммония на воду и азоты:

$$NH_8 \cdot HONO = \begin{vmatrix} H & NH \\ HO & NO \end{vmatrix} = 2HO + X$$

Вторичые амины дають съ алотистой кледотой изгрозекоединенія, интрозамины:

$$(C_{i}H_{-i,j})NN_{-1}HONG = (C_{i}U_{i+1})NN_{-1}HO,$$

желтоват, я жицьости съ своеображьмы залахомъ, мало растворимым из водь. Концентрированой солоной кислотой они тегко превращаются снова въ втојичные амивы. Отсюда салиовытся ясном и вышеприведсиная структура ихъ, потому что, если бы вигрогруппа былы присосдинена ся кислородомъ или алотомъ къ атому углерода, то этимъ способомъ не изя было съ спова получить вторичнаго амина

Наковець, третичные амины не встурають вы реакцю съ двотистон кислотой, но окисляются ею.

Такимъ образомъ отношение аминовъ къ азотистой кислотѣ явлю с си средствомъ различать три власса ихъ. По алотистой же кислодой межно пользоваться для выдъления чистыхъ вторичныхъ и гретичныхъ аминовъ изъ ихъ съмей. Если къ солиновислому раствору такой смъси прибавить концентрированнато раствора алотистокислаго въгрія, то вторичкым аминъ нереходитъ въ нитрозаминъ, собирающийся въ видѣ маслянистато слоя сверху водянистой жидкости. Онъ можетъ быть отдълена посредствомъ дёдительной воронки и затёмъ извлеченъ эфиромъ; третичный же аминъ не вступаетъ въ реакцио и остается въ видё соли въ водномъ растворѣ, откуда можетъ быть полученъ перегонкой при введени въ растворъ ёдкихъ щелочей. Первичный аминъ при этихъ манипуляціяхъ разлагается.

Другой способъ опредъления первичныхъ, вторичныхъ и третичныхъ аминовъ состоить нь томъ, что опредъляють количество углеводородныхъ радикаловъ, которые аминъ можеть еще присоединить Если, напримъръ, соединение С,И,N тождественно съ пропиламиномъ С И,NИ,, то при натръвании съ юдистымъ метыюмъ оно даеть соединение  $\binom{C,H_2}{C_3H_3}$ NJ или

 $C_n\Pi_m NJ$ , если же это  $\frac{CH_4}{C_2H_5}NH$ , то при той же обработкъ должно полу-

бою (СН<sub>3</sub>)<sub>8</sub>N, то мы получимъ (СН<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NJ=С<sub>4</sub>Н<sub>3</sub>NJ. По анализу полученилго годистато тетразамъщеннаго (опредълене Ј) можно опредълить, представляетъ ли собою соединенте С<sub>4</sub>Н \ первичный, вторичный или третичный аминъ.

### Отдельные члены ряда.

73. Няяще члены представляють собою горюче газы, сильно растворимые въ водъ такъ, напримъръ 1 литръ воды при 12,5" растворяетъ 1150 объемовъ метиламина. Слъдующе члены обладаютъ низкой точкой книжия и смъниваюте съ водою во всълъ отношеняхъ. Эти последние и пилие члены обладають своеобразнымъ запахомъ (вареныхъ раковъ). Выспие члены не пахиуть я нерастворимы въ водѣ Удѣльный вѣсъ аминовъ замѣтно меньше 1 Уд. вѣсъ метиламина при 11" только 0,699. Съдующая табличка даетъ представление о точкахъ кинжия:

Углеводо- родный радикалъ.	Первич- вый аннаъ.	Вторич- вый анинъ.	Третич- ный аминь.
Метнаъ	— 6º	+ 70	+ 3,50
Этикъ	+19	55	1 90
и-пропнач	49	98	156
л-бутнаъ	76	160	215
и-октваъ	180	297	366

Метиламинь опервитовы разглач Mercarch - ber et ди-парименнаминвы сельдиновы разсока.

Триметиламия в де ко получается ил різанту, зашаты јя с гројиате дегидомъ въ автоклаві до 120—160°:

#### 2NH, C. +PCH, O=2N(CH3), HCt + JCO2+3H2O

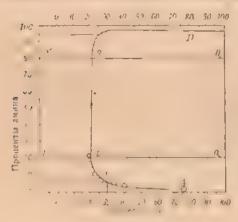
Гидрать окиси теграметитаммонта получается, еси вт раствору его хаоди той соли въ менновомь спарті прибавить живваленті от количество і твато вили. При этомъ выділист в хлористий калій, оть к стораго и отфильтровывають полученный играть ока и гетраметизахмонь. Кътак вору прибавляется темного воды и затіму, онь испариет в при Жоль разраженномъ проставлять при чемь весь спирть ст обяется. Рола выкристалинов диаюти, идраты основання проглавляющее обов очени ги роскоплу оста задио по ощаю сесту скислоту вещество.

Структура аммонійных в оснований слідующая: атомъ азота является единственнымъ многовалентнымъ атомомъ, который способецъ присоединить четыре одноатомных в углеводородных в группы и однив одноатомный гидровенльный остатокъ слідовательно азоть въ этихь твлахъ долженъ бысь прилнайъ пятиатомнымъ, и тогда структура аммонийных в оснований будетъ:

$$\begin{array}{c} C H_{r_{+}} \\ C_{m}H_{2m+1} \\ \end{array} \ge N \left\{ \begin{array}{c} C, H_{r_{r}} \\ OH \end{array} \right. ,$$

тдь и, и. р и г могуть быть одинаковы или различны

74. Триотизамият растворимь вт водь, по разверь этогь около 20° отстанваемя т с. въ немъ образуются два слот милкости срзы). Верхній слой предста



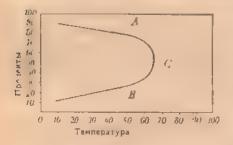
Фиг. 28. Криван растаоримоста тратиламита и Н.О.

ванеть собою растворь воды въ аминъ, нижній—амина въ водъ. Если жидкость имъетъ около 20°, то при самомъ небольшомъ повышеніи температури—достаточно, напримъръ, обхватить сосудъ теплыми руками—можно вызвать обравованіе двухъ слоевъ.

Всявдствіе чего и при каких обстоятельствах происходить это равслаиванье легко видёть по двусторовной кривой, изображающей взавиную растворимость системы вода — аминь. Эт. т. аминь (фит. 28) растворим в вътеплой воді мельлю, чімь ва холоди зі и при температурі, япле 200 сядіны вается съ водою во всёх в отношеніях ъ. Если къ воді, инфеціай температуру, на разбор приликать постепе тодминь, то овъ будеть растворяться до тіхъ поръ, нока содержанів его въ воді не

дось исть 57, (см. рис 28) Тогда растворъ оказывает в гасы дечным в. При вливали дальн и поха в порцій амида образуется вторъй слой жи костт Если, наобороть, при ливать воды къ тритиламину, то будет гропсходить растворение лослідней до тіхь при гка седерьжине воды въг амині при температурі. 25° не достиглет с 5% сри 28. При даль винемъ прибавлени воды снова образует и два слои Бъроче врива. ОС представляеть обою растворимость воды вт трити намиці при лим. Ло

триотоламина въ нот!. Если температура понижается, то съ одной стороны повышается растворимость волы въ амин<sup>†</sup>, а съ трусой—амина въ вод<sup>‡</sup> пока кривым
растворимости не встрѣтится между B и C. То да нее поле оказивается раздѣленным в кривою растворимости на дев части. Веф точки внутри ABCD соотвѣтетву
ют! двумъ слоимъ жидкости, всф точки виф ной кривой -однородной смфси Если,
напримфръ, провести абсциссу PQ для смфси въ 20 /, ами на в 80 /, воды, то при
вефхъ температурахъ до точки R смфсь будеть однородной, а выше ен неоднород
пой Вслфдевие чревнычайно крутого поворота отръзка кривой BC из давном в случаф счего въ большинстић, случаевъ не ваблюдается) уже пичто кное повышенье
температуры должно вымывать замѣтное раздѣление жидъсстей, такъ бакъ въ то вре
мя, когда при температурѣ около 20° при R образуются двф жидкости если водино
слой содержить 20°/ $_0$  амина, этотъ слой уже при температурѣ всего на одинъ гра
дусь ниже, въ точк $_0$   $_0$  амина, этотъ слой уже при температурѣ всего на одинъ гра



Фиг. 29. Обычное направление кривой раствори мости двух в жидкостей.

разділились. Всяйдствів этого все діло ваключаєтся въ томъ, что всяйдствіе ничтожнаго повышенія температуры должно выділиться такое количество воды, чтобы годержание амина въ сло 1 воды повысилось съ 20°/<sub>о</sub> до 80°/<sub>о</sub>.

Уже было запачено, что двусторония вривая растворимости для системы вода триотиламият на отръзка ВС (фиг. 28) имъетъ своеобразное направленіе. И еще въ одномъ отношенія вля криван отличается отъ обичных с случаень. По большей части взаимнам растворимость отчасти смъщнамищихся

мидкостей возрастаеть съ температурой такъ же, какъ растворимосте твеј дымъ тёл з възывдкостямъ Въргомъ случал вровая имбеть обратное направление, какъ это вид по на фис 29 Такую же крыкую убывающей раствој имости дають очень млогје де риваты империдика очи грикадъежатъ, следовате сьно къ тяру триоти јажила.

Вменая температура С фин 29) при которой жегуть еще образонаться рядомы два сли жиддо ти, называется критической температурой ра
твора. Един она перейдета, то вси жидкость дінается однородной е ди темпе
ратура надаеть инже отой точки то вы одкородной жидкости появляются очень мед
кли капельки ві виді которых к скова выділяет и вторан жидкость ота точка, ког
да жидкость мутится велідетне выділення ка перек дасто можеть наблюдаться сл.
большей точностью. Такь какь часть АСВ кривой во мносих с случаяхь обязыва
отся девольно дологой то во многих случаяхь критическая температура намільне
отся мутите чімь на 0,1° при измінення отгошення количествь смінціваемих в
жидкоствй на ядоколько процентовъ.

Напротивь, критическая температура раствора оказывается очень чув типте и ной къ прибавления самых в малых в количествъ какого-пибудь третьяго вещества. Такъ Крис мерь (Krismer oпредіонь критическую температуру раствора для сміск равных вколичествь абсолютнаго спирта и керосина въ 15° при со держани въ сміси 0,14° воды критическая температура раствора была уже 17,5° а при 1,04°/ воды—температура подняваеть до 30,9°. Полтому критическая температура растворовъ оказывается очень чувствительным в спослом в для опреділення въ

спирть также вы преве томы сопрть ацего голо и год постожалаль количествы воды.

## 11. Нитросоединеція.

75. При дъйствии азотистокислаго серебра на годопроизводное образуются два соединения, оба съ формулою молекулы  $C_aH_{2a+1}NO_2$ . Они существенно отличаются другь отъ друга по точкъ кийъния Если мы взяли для опыта, напр., годистый этилъ, то получается соединение  $C_2H_iNO_2$  съ точкою кийъния 17° и другое съ точкой кийъния 113 -114°. Вслъдствие такого различия въ точкахъ кийъния эти изомеры легко раздълить фракционной перегонкой.

Соединенія съ ни кой точкой кипьнія раздатаются при обработих факими щелочами на алкоголь и азотистую кислоту; слітдовательно, их в нужно разематривать, какъ сложные эфиры азопистой кислоты Реакція ихъ образованія идеть по уравненію;

Если эти сложные эфиры подвергиуть возстановленю, то получается спирть и амміакъ.

Соединения съ высокой точкой киптъния, называемыя и и тросоединеніями, обладають совершенно другими свойствами. При дъйствін на нихъ ѣдкими щелочами мы не получимъ алотистокислыхъ солей и спиртовъ; при возстановленіи оба кислородныхъ атома замѣщаются атомами водорода и получаются первичные амины:

$$C_nH_{2n+1}NO_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}NH_2$$

Отсюда видно, что въ этихъ соединентяхъ типа С  $H_{2\to 3}$  ХО атомъ азота долженъ быть присоединенъ прямо къ утлеродному атому, какъ въ аминахъ. Съ другой стороны атомы кислорода могутъ быть связаны голько съ азотомъ, т к возстановление въ аминъ происходитъ уже при обыкновениой температуръ, и кислородъ, связанный съ углеродомъ, не можетъ быть отнятъ этимъ путемъ. Ни изъ алкоготей ни изъ эфировъ нельзя возстановлениемъ при ин вой температуръ получить соединеній, не содержащихъ кислорода. На основанні всего этого мы приходимъ къ заключению, что интросоединенія имъютъ строеніе:

Соединентя, содержащтя группу  $NO_2$ , азоть которой связань непосредственно сь углеродомъ, называются нитросоединентями; группа  $NO_2$  называется нятрогруппой.

Соединеніе СН, VO, на вывается в и тромета и омь: С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub> NO<sub>2</sub> и и троята и омь и т. д. Слъдовательно, названія этихь соединеній образуются прибавленіємь къ названію предъльнаго углеводорода приставки "питро". Члены этого гомологическаго ряда вообще называются митро-параффиками, они представляють собою бемцитным жидкости съ эфирнымъ запахомъ Низине члены мало растворимы въ водъ. Нитросоединенія перегоняются не разлагаясь.

76. Нитрогоединення обладають многими очень характерными свойствами. Одно иль этихъ свойствъ —способность замъщать одинъ водородный атомъ щелочными металлами, въ особенности натриемъ. Лучше всего получается это соединение при смѣшение спиртовасо раствора интросоединения съ спиртовымъ же растворомъ этилата или металата нагрія При этомъ образуется облый меткокристаллическій осадокъ, имѣющій для интрозгана, цапримъръ, составъ С.Н., Va.NO2. Малон растворимостью этихъ патриевыхъ соединений въ абсолютномъ алкоголѣ можно съ уситъхомъ пользоваться для отдъления интропараффиновъ отъ другихъ веществъ.

гла способность замъщать водородь натріемь проявляется у нитросоединеній лишь тогда, когда у атома углерода, съ которымъ связана интрогруппа, стоить по меньшей мъръ одинь атемъ водорода. Это видно изъ

того, что въ то время, какъ вторичный интропроцань  $(H_1, CH_2, NO_2)$  наряду съ питроэтаномъ даетъ металлопроизводное, третичный интробутанъ СН

сн. СН, °C-NO<sub>2</sub> не даетъ. Встъдстве этого раньше вообще полагали, что СН<sub>2</sub>7

въ этихъ нагрискихъ соединенихъ атомъ металла становится на мѣсто атома подорода, связаннаго съ тѣмъ же углероднымъ атомомъ, у которато стоитъ нитрогруппа, и поэтому представляли строение C<sub>2</sub>H<sub>1</sub>NaNO<sub>2</sub> въ видъ:

$$CH_{8} \cdot C \stackrel{NO_{2}}{\leftarrow} K_{3}$$

Однако было доказано, что это не візрио Срави и 291.

Если мы подвиствуемъ на щелочиви растворъ интросоединения бромомъ, то одинъ или ифсколько атомовъ водорода замъстятся бромомъ; мы предполагаемъ, что ати атомы водорода присоединены къ тому же угле родиому атому, съ которымъ связана и интрогруппа Послъднее можно докалатъ тъмъ же способомъ, какъ и замъщене металлами, въ СН<sub>1</sub>. СНВг NO<sub>2</sub>

можно ввести еще одинъ атомъ брома, а въ СН с  $\frac{\mathrm{Br}}{\mathrm{MO}_2}$ СН, нельзи

77. Очень характерно для нитросоединецій их в от плачале к в азопистой ки лоті реакція є в азотистой кислогой даеть слособ в разділення лервичных в, вто-

ричных в гретичных литросоединений друга отв друга. (Мработку адотистой висдотой ведуть сладующим в образом в ки мелочному раствору прибавляют, азостокиста о награз а затам в признавани разбавлень ой образой кыстоты При отой операцы первичных нитросоединения дають ситроловых кислоты:

CH, 
$$C = \frac{H_z + \tilde{O}}{NO_z}$$
 NOH =  $CH_zC = \frac{N \cdot OH + H_zO}{NO_z}$ 

Строеніе этих соециненій ясно изт. цистой реакціи их в колучень для ствій гидроксиламина  $H_2$ NOH на двубромистых производных випросоединеній

Нитроловыя вислоты растворяются вы Адкихы щелочахы образля кетальное скія соединены при чемы растворы окранивается вы крокавокрасный цийть. Эта ревидля очень зарактерна Получающимся при том соединеныя хорошо кри тал. з ауются, но они очень непрочны.

Вторичных соединентя дают: при той же обработки и свдотитро сы Предполагають, что вт вихь существуеть группа атомовь CХО

ТИ чельза привести вполат печероваваются вы послу такой труктурной формулы.

$$CH_{3} = \frac{1}{CH_{3}} = \frac{1}{CH_{3$$

Исендопитроды — 6 садайт, для твердыя тіла которыя при переході в в житков со стояне — при плавленни или разгворення - окращиваются в г в перепридки специ цвіть, характерный для инхъ.

Наконець третичами питросостипетта ис изміноются про ді ствін авотистой вислоты.

Пав функт свойствь интропосной й то жно быть упемиято еще то что при дійстви на михь солиной кислогы, ри нагріванни син раздалактых и аюти при этомъ игроменайнинь и предільных кислогы сь тімь же числомі мломивь углерода въ частиці:

эта реакцы молеть быть объясцена град что спача-а образуется тидрогса молап инслота

которая съ водою распадается на кистоту и гидроксиламинъ

# 1 Соединенія съ фосфоромъ, мышьякомъ, сурьмою и висмутомъ

78. Аммикъ дегко соединяется съ кистотами, давля соли. Фосфористый водородъ тоже обладаетъ этимъ свойстномъ, но соли фосфония РН<sub>4</sub>X уже водою раздагаются снова на кистоту и фосфористый вотородъ.

Въ мышьяковистомъ и сурьмянистомъ водородъ основной характеръ совершенко исселастъ: висмуть не дасть водороднаго соедивены: въ самомъ дълъ, висмуть обладаеть еще очень слабо выраженными свойствами металлонда.

Аммлакъ трудно окисляется и при обыкновенной температурѣ кислородъ воздуха на него совершенно не дъйствустъ. Фосфористый, мышьяковистый и сурьмянистый водородъ легко окисляются

Веб эти свойства мы также встръчаемы у органическихъ соединения этихъ металловъ,

#### Фосфины.

79. Аянны представность собою ботье синьныя основаня, чамь вояность ихъ точно такт же и россримы ботье синьныя основания, чамь РН<sub>2</sub> о новность ихъ возрастаеть выбли ст чистом водородных в атомовь, замьщенных утдевод и имии радивалами.

Съди одновани не мыхт до ранова, нагримтра, еще разладатаются водов а тву и трех ам пречим хле не резтасаются. Те траз ам пречи ы а пость в с стя ростроита.  $1^{R}_{A}$ ОМ прет навилого дам в есливный одоваты, как в и метоний или основаны. При на ревайти фосфетения и с и вали оди расщения и а углеводородъ  $C_{a}H_{an+1}$  и кислородный соединения:

 $(C_aH_a)_a \operatorname{P-OH} = C_aH_a + (C_aH_a)_a \operatorname{PO}.$ 

(мух от от от правется ост рот водных в сметре, тро цих в при дах сметре, как выше, стиртт в и  $\epsilon_n H_{2n} + H$  от и трем сметрых амиг в. Примеченное выше кислородное соеди еми вызывается оки с тю три сти сфосфия в Сф. овительно здать на первый италь выступаеть склотичень фосформ зания выступаеть склотичень фосформ зания выправания соединеных, это выдио такке и по той де ко ти ствотерой окисляять фосфия д. Обысети произволител усе кислородом по туха. Пода дай тигем в а приоб выполь  $\mathrm{PH}_{\mathbf{k}}$  аеть росформую ви аму от  $\mathrm{OH}_{\mathbf{k}}$  совершенью в зало ично и росфиям три остилноть одина волу в от от  $\mathrm{CH}_{\mathbf{k}}$  и в такое к инчество атомом рего, колько есть вы чалим водороды, связавлых те осредениями стротором при чем в эти водородых альных переходиях вы грусти. ОН

Структура этих в соетновий мэжеть ошт, эта совтема между прочимы по то му, что одновам і щенты в фосфіновыя ка тоты двуссновны, двуяам і щентым одновсновны тогда какко кас и трехвам іздента го фосфина не обтадають совских кислотными войствамы.

Фосфины представлять собою (ещвітлы сжидки и сь різкимь одуряющимь ванахомь трехвамі дет дій фофить вь очень разведенномь состояни импеть занахъ тіацинтовъ,

Спо объ образоватия Дъй твимъ алондиронаводныхъ ва РИ, по лучаются только третичным фосфины и осдинены фосфиня Первичные и вторичные фосфины получают в при часревания поднетато росфония РИ, I съ толо пропинедными и окисыю ципка.

#### Арсины.

80. Первичиме и вторичеме аргили  $H_1\Lambda_{8}U_nH_1$  и  $H\Lambda_{8}(C_nH_{2n+1})$ , получаются при волстановления мого и димеризмый стевой ки лоть

#### CH, HASO-OH COOTS. (CH,), ASO-OH

при помощи цинковой акти амы и сользя ки опы Первичене и вторичные превращаются вы основания Опи получаются при действии цинкорганических в со единений на AsCl<sub>3</sub>, а также при взаимогриствии мышьяковистато натрия и тодо по изводима».

$$AsNa_s + 3 C_sH_sJ = As(C_sH_s)_s + 3NaJ.$$

Тетразані де она другонтевыя огловат, я, и зучаемыя присоединніемь алондо грои водия о ка третичному аркану и дальнайшей обработкой полу ченняго галондопрои водно аркана гиду ложа оки и серебра обладають сильными основными свойствами.

Изътоединея, й иншьяка дучие всего изследова на гоединей и какото да да напальный такь открывщий в ил. Бу наеной в за отвратительный чалах в Ояйочеть адоваты Какодиточь напалють одноатомную группу СН₂ >Ас — Ожие в какодита Какодиточь напавлють одноатомную группу СН₂ >Ас — Ожие в какодита (СН₂)₂Ас₂ О получается при пере път чыпъяковитаго ангидрида съ уксуствиетыми содями щето пыхъ четал овъ Изъ обли накодила могуть быть получены в т очальным соедите ня какодита такъ папа, при нагръвани окиси накодита съ солилой ки лотой того залися в политъя какодить.

#### Стибины.

Изь сурькы могуть быть изгурчы сретичные стибины и тетра вым в щенныя стибингевыя обнованти. Первые легко окисляются, они напримерь, воспраменяют и на воздухе последии обладають настолько же сильна выраженным в ословным в характеромы, как и внатоги N. Р и Ав. Для сурькы известно также и пентакамищенное SecCH<sub>2</sub>1<sub>6</sub>, тогда как в авоть повидимому не способень давать пентакамищенных в производных в

#### Бисмутины.

Висмуть се литеть вогороди тыхь осдинения во все ку инвъстны тре тин и е бисмути и ы, напримърь  $(C_2H_3)_3$  Ви поэти соединения очено непримпы им нагръвания върывають. Они не могуть присоединыть за юпдопрониводнаго и оэтому пензитупы также и спемугонгевыя основалы

# Углеводородный радиналъ, связанный съ элементами углеродной группы.

81 Лечетты тосце на этновы то бий пер одической петемы, распадаот на два от 1 а демента сдиот отдыв импото бальс этектропо повительный,
этновной характеры а проле этектроогрицательный ки потный Вы устерациой
мила кы первымы от осите с титаны, наркини и торга а ко эторой устероды,
в емий, терманий в око и свинецы, наркини и торга а ко эторой устероды,
в емий, терманий в око и свинецы, наркини и торга а ко эторой устероприцатовать свойства от выло в аблены. Доказато, что вообще только постой и да руз и и в, опотоваты да в а и текто степля образовать и дет до родам и Паэтому Мен де
облага да в ат в соедителля образовать в конова тиомы то да терманив только потому мботу которое постыдей должены быть залить вы периодической системъ
тементовы что для него вычожны соединены образовать и предсказание
то быто подтвероде то поядаве В а ны теро у в, открывшимы этоты одементы
стр. "Неорт Хим." и 217.) Напротивы, для титана, принадле кащаго кы этектропоожительной полеруный и представляющать вы мвотихы отлощенияхы анало в
кремия, недьва быхо получить такихы соединеній.

Отементы креиній, терманій олово и свянець четырехатомны, как в и утеродь. Именьо для креинія (ыло префіравато япото попыток потучить цёли люмовь того элемента на наверь утперодных в цёнсй. По ытки эти были не удачны можно было получить цёни только в тремя атохами эремпія. Паскотько толіх поръ изв'єтно, атомы креи ня не обзідають свой твочь связываться вы эльших в количествахъ другь съ другом в, как в атомы утперода. В в сплу этого севозможна "химія креинія" внало чиная "химіи углерода"

Угловодородныя совдинени кремния вналогични по своему характеру соеди немимъ углорода, постровнициъ такимъ же образомъ. Изиватеть, напримъръ, к реми интетра эти дъ  $Si(C_1\Pi_5)_4$  и тетра ста имета нь  $CiC_2\Pi_5)_4$ , оба эти соединения—жидко, ти, на которыя при обыкновенной тем тературі, по дъйствують пи димицаєти азотная, ни дамищают сърная вислота. Съ хлоромъ оба даютъ протукты зами цени Съединение Су $\Pi_5$  Si $\Pi_5$  си имеюте гла нь, нахлегь такъ же, камъ и  $(C_2\Pi_5)_4$ СН—триэтиметанъ, керосиномъ.

Пак ор акических госдиненой отова Попе пригоговия» гаыл вкаторых в этом к отова соединень ск четырым развичными группами, становательно, соединене это имбеть ассиметричный атом колова. Нопе здато к даже раздатить полученных соединены на оптически активным разнонидности.

# III Металлоорганическія соединенія.

82. При нагрѣвани іодистаго этила съ цинкомъ сначала образуется бѣлое кристаллическое соединеніе  $C_2H_2Z_BJ_3$ ; если сто нагрѣвать сильиѣе, то получаются  $Z_BJ_2$  и  $Z_B(C_2H_3)_2$ :

$$2C_2H_3ZnJ = Zn(C_2H_3) + ZnJ_2$$
.

Цинкорганическия соединения можно перегонять: это нужно производить въ аппарать, изъ котораго воздухъ вытьененъ (папр., ведородомъ), такъ какъ на воздухъ они моментально восидаменяются

Цинкорганическія соединенія безпратныя жидкости, тяже за вод 1 Цинкметиль киппты при 46°, цинкэтиль при 118° и динкиропиль—при 146°.

При дъйстви цинкорганическихъ соединени на іодопроизводныя получаются углеводороды:

$$\begin{array}{ccc} \text{CH} & \overline{\text{Zn+J}} & \text{CH} & \text{--}\text{ZnJ}_2 + 2\text{CH}_3 \text{ CH} \\ \text{CH} & \overline{\text{CH}} & \text{--}\text{ZnJ}_2 + 2\text{CH}_3 \text{ CH} \end{array}$$

Галонды энергично дайствують на цинкорганическия соединения, при чемъ образуются галондопроизводныя углеводородовъ.

Натртевыя и калтевыя соединения углеводородовъ получаются при дъйствии нагрия или кали на цинкорганическия соединения Натрий и калий растворяются въ цинкорганическихъ соединенияхъ, выдълия эквивалентное количество цинка. Въ чистомъ видъ соединения этихъ днухъ элементовъ непливетны, а извъстны только въ видъ растворовъ въ цинкорганическихъ соединенияхъ.

Замвчательных органическіх соединення магина были открыты Гриньяромъ, Если смъщать стружки магия съ совершение сухимъ лиць ва отверения валучием объем выполнением выстим выполнением выстим выстим выполнением выполнением выполнением выполнением выполнением атомъ металла), то происходитъ реакция съ такимъ выделениемъ тепла, что эфиръ начинаеть кипъть При употреблени больших в массъ эфира металлъ совершенно переходить въ растворъ, при чемъ образуется соединете С. Н<sub>яда</sub>. Му Л Это соединение присоединяеть къ себъ еще одих частицу эфира, така какъ пость отгонки растворителя остатокъ содержить на одну частицу указаннаго соединены еще частицу эфира. По можно получить соединене В Мg X (X галоидь) и свободнымъ отъ эфира, если растворить галондопроизволное углеводорода въ какомъ-нибудь другомъ растворитель (напр., бензоль, нефтиной эфиръ в т. д.), прибавить стружекъ магния в затъмъ возбудить реакцию прибавлениемъ небольшихъ количествъ третичнаго амина или эфира, дъйствующихъ при этомъ, какъ катализаторы. Дальше мы увидимъ, что приготовленные такхмъ способомъ соединения магнія (которыя на воздухѣ не воспламенявотея» могуть примъняться съ большимъ удобствомъ при синтелахъ вторичныхъ п третичныхъ спиртовъ, а также для другихъ синтетическихъ цълей. (См. п.п. 86 и 111).

Галондныя производныя магнийорганическихъ соединений разласаются водою по уравнению:

 $C_nH_{2n+1}MgC1+H_2O=C_nH_{2n+2}+Mg(OH)C1$ При этомъ ображится предвланые углеводороды

## Нитрилы и изонитрилы.

83. При перегонка этилосарновислаго кали съ ціанистымъ каліемъ получается жидкость съ чрезвычайно непріятнымь запахомь. При перегонка жидкость эта далитея на дай фракцій, имающій одну и ту же формулу СНХ Одна фракцій, этилкарбиламина, кипить при 78° и обладаеть отвратительнымъ запахомъ первичной жидкости, другая, планисты й этиль, кипить при 97° и поста очистки пахнеть не непріятно и не така сильно.

Отношение этихъ изомеровъ къ неорганическимъ кислотамъ совершенно различно Этилкарбиламинъ вступаетъ съ ними въ реакцио уже при объкновенной температуръ, неприятный запахъ исчезаетъ и веще ство, отдъляющееся сначала отъ кислоты въ видъ маслянистато слоя, овериненно въ ней растворяется. Путемъ дестиллици и съ этого раствора можно получитъ м у равън и ую к и с го т у СН<sub>2</sub>О<sub>2</sub>, а если въ остатку прибавить ъдкаго кали и спова начатъ перегонку, то получимъ въ отгуиъ з ти та м и и ъ, на основани чего мы можемъ заключить, что азотъ соединения С.Н.N связанъ прямо съ этильной группон

Цанистый этиль тоже вступаеть вы реаьцию съ чеорга ы вескими кистотами при обыкновенкой температурѣ медление и быстрѣе при температурѣ квиѣня. Но по окончании реакции (которая ведется из колоѣ съ обрати ин холоцильникомы) если мы подвергнемы массу перегонкѣ, то вы потонѣ получямы и решто во вую кистоту Сјі Од. т е кислоту, имфющую такое же количество этомовы углерода, какъ и первоначальное съ динене СНУ Блы же и здъсь усреднить остатокы оты нерегонки фион предочью и снова начать перегонку, то также получимъ летучее основане а мита къ Слѣдовательно, вы ціанистомы этилѣ алоты не може тъ быть связань непосредственно съ ут геводороднымы ради-каломы.

#### С H,N + 2H,O — С,H,O - NH, Протионовая Бислота

На основании всего вышесьазаннаго мы приходимъ къ заключению, что иъ соединении съ низкой точкой книбния азотъ присоединенъ нево средственно къ этильному радикалу и что три углеродныхъ атома не мо гутъ быть вей связаны другъ съ другомъ, такъ какъ одинъ углеродным атомъ очень легко отщейлиется въ видѣ муравыной кислоты. Въ соединени съ болже высовой точкой книбния, напротивъ, должна бытъ цівиъ трехъ атомовъ углерова спотому что она есть въ пропоновой кислотъ) и азотъ не связанъ прямо ст этильнымъ радикаломъ. Если на освовании этихъ данныхъ понытаться составить структурныя формулы, то мы получимъ слѣдующее:

по способу образования этихъ соединений въ нихъ должна содержаться группа СХ.

Соединения съ строениемъ I посять название карбиламиновь или изонитризовъ, соединения съформуюй II палаваются цтаньстыми соединениями пли визритами.

Первыя называются по услеводородному радвказу, входящему во составъ, метилкарбиламинь, этизкарбиламинь и г.д., послъднія обозначаются прилагательнымъ "шанистый" планистый метилъ и т.д. или какъ нитрилы кислотъ, которыя изъ нихь могуть быть получены; такъ, напримъръ, СН. СУ называется а цета и и грилъ, С.Н., СУ про піонитрилъ и т.д.

Строеніе группъ NC и CN заслуживаеть особеннаго впиманія. Ихь представляють въ видь: N C и C N, т е, въ одномъ случав предполагають между C и N тройную связь, въ другомъ четверную Почему отдають предпочтеніе этому представлению передъ другой структурой, папримъръ С -N=,въ которой имъются свободныя единицы сродства

будеть обосновано ниже (127 130).

Ибкоторые химики, именно Нефъ, предполагають въ карбиламии в нахъ существование двувалентнаго углероднаго атома, т. с группы N

# Карбиламины (изонитрилы).

84. Карбиламины получаются, какъ главный продукть при взаимодъйствін іодопроизводныхъ съ ціапистымъ серебу ому. Есть еще цулой спо собъ образованія этихъ соединеній, при которомъ они получаются безь примъси интриловъ, а именно дъйствіемъ каліеваго щетока и улороформа на первичные амины, напримъръ:

# C3H,NH, 1 CH C1, 1 3KOH=3KC1+3H,O+C3H,NC.

Вследствие чрезвычайно сильнаго запаха карбиламиновъ эта реакція служить чрезвычайно чувствительной пробой на первичные амины, такъ какъ изъ вышеприведеннаго уравненія видно, что вторичные и третичные амины не дають карбиламиновъ, то следовательно и сопровождающаго эту реакцію противнаго запаха при этомъ не получается Уравненіе это требуеть, чтобы въ аминф было еще два атома воторода, связанные непосредственно съ алотомъ

Карбиламины безивътныя жизкости, пости испамфияемыя дъйствіемь щезочей Кислотами они разлазаются, кри чемъ получаются первичные амины и муравищая кислота. Въ эфициомъ растворъ при обработкъ сухимъ НСГ они даютъ испрочные продукты соединени, напримъръ. 2CH<sub>3</sub>NC · 3HCl.

#### Нитрилы.

85. Питрилы образуются нага главный продукть при дъйствиг цкавислаго калтя на юдопрои волява услеводородовъ или при сухой перетопкъ этой соли съ калевой солью кислыхъ эфировъ сърной кислоты Виъсто ціанистаго калія очень удобно примѣнять белводную желтую кровяную соль, К<sub>4</sub> Fe(CN)<sub>8</sub>.

Духой способ, пристовления буде в сънсано ниже с106. Кром то о от ризь можно получать дупствикъ щелочна сраствора брома заку называемый срочний щелокъ на срвичные амины реакця 1 сфмала. Происходящи поли смотроне ст. выражается съб укщим гаравнениях.

$$\begin{split} C_1 H_{15} (|H_2 MH_1 + 2Br_2 + 2MaOHz_1|C_1 H_{15} (|H_2|Mr_2 + 2MaBr_2 + 2H_2O,\\ -C_2 H_{15} (|H_1 N_1 R_{r_1} + 2M_2OHz_1|C_2 H_{15} (|N+2N_1 R_{r_2} + 2H_2O,\\ \end{split}$$

В авлия прета хородо те от у высшиху честова порвичных выписью

Нитрилы представляють собою жидгости съ утвънымъ въгомь оково О 8 и обладають своеобразовмъ запахомь, иняще члены растворимы въ воду при пагръвани какъ съ вледотами, такъ и со щелочами опи превращаются въ жирныя вислоты съ тъмъ же числомь атомовъмлерода и амминсь Процессъ этогі на вывается обмы вивальсямъ. Нитрилы обдадають своиствомъ пресослиять многж в д сства при этомъ многовратная связь между углеродомъ в астомъ, версходать въ стиничную. Иртмъромъ можеть служить ърноседитение всдорожа

## CH CNIAH CH CH MI

При этомъ получается первичный аминь съ тъмь же числомъ углеродныхъ атомовъ.

Для этого возстановления которое даеть хороше выходы главнымо образомъ у высцихь членовь, вводять награй въ виняцую смѣсь питрила и абсолютнаго спирта.

# Нислоты С"Н<sub>20</sub>О<sub>2</sub>.

86. Какъ было замъчено въ и 82, при дъйствии патрия на ципъорганическое соединение получается растворъ патриборганическато соедипечия въ цинкорганическомъ соединения Если въ этотъ растворъ пропусънъ сухую уклекислоту, то образуется патриевал соль кислозы, содержащая уклерода на одинъ этомъ больше, чъмъ соотвътствующия радикалъ
ваятато металлоор, апическато соединения Иль патриметила получается,
напримъръ, уксусполислын натрий СДФ, Nа. Для того, чтобы дать себъ
отчеть въ происходащемъ процессъ, вужно с цътать с въдующее до гущене
атомъ натрия отщен иястех отъ уклеводороднаго радиката и дъйствуеть на
СО<sub>2</sub> соединяясь съ одинмъ кислородизмъ атомомъ ся стагъ какъ Nа об-

да даеть большимы сродствомы зы кислородул. Всльдствие этого С 🔀 не-

Такъ какъ у углероднато атома этой группы есть одна свободная свямь и такъ какъ у углероднато радикала встъдствіе отщеплення атома На тоже получается одна свободная связь, то мы должны далье допустить, что группа и радикалъ соединяются въ

Анато исто се этиме в опекстить образование ки технива атоп, отрожно, тъст мен ий органических об избенти. Трито из а эр с 82 гъого, ос може опестивно и образить следующимъ уравнениемъ:

Экоть Брим, в част и стагри в аст экодок струк вым с образом в

Согда по такому поняманню теченія реакцій мы толькны допустить въ кислотахь  $C_{*}H_{2o}O_{2}$  существованіе группы —  $C\stackrel{C}{\swarrow}OH_{2o}$  вязанной съ уг-

леводороднымъ радикаломъ. Различные другие способы образования подтверждають такое пониманіе.

Прежде всего мы должны здѣсь указать на синтезь этихъ кислотъ, состоящий вы обработка подопроизводныхъ углеводородовъ цънистымъ калемъ и обмытыващи полученнаго нитрила

Это обмыливаные сводится къ присоединению воды, которое можетъ ъроизопти только из группѣ · С · N при уничтожени свизей между углеродомы и азотомъ По́о если о́ы это присоединение произопло гдѣ-нису в выдругомы мѣстѣ низвиза СП\_СП\_СП\_ СN, то цѣнь углеродымы азомовъ цольна о́ы разорваться и кислота съ гѣмы же числомы углеродных в атомовы не могла о́ы о́траловаться При обмыливально отучастся васлота и амигосы это можно представить слѣдующимы образомъ.

Молеку на воды расщен имоген на Н и ОН Тидрокенть присоедиистен къ ут фраду, а водородъ къ а юту. Если процессъ этотъ проиехоостъ трижды, то три сияти между углеродомъ и азотомъ уничтожаются.

Но образующаяся кистота не имкеть формуту СН, СОДС, а СН. СООН; г. е. содержить одной частицей воды меньше. Но если соединение СП. СОН, издаеть одку мозекуту воды то получится:

$$CH^3COH = CH^3 \cdot C \swarrow OH$$

другими завами и тось карбокси гьной группой.

Это объяснение основывается на допущения существования промежугочной связи между гремя гидрокситами. Таких вещества неизвъстиы, поясе же такое допущение не совсътъ безосновательно, такъ вакъ извъстиы слединения съ грума остатъруалами порд осфирът, пачримбръ

приведенныго типотета нескато соединента см. и 155).

Затья, вислоты получаются дъяствемъ овиси устерода на альогодены при высокой температурѣ, напр

$$CH_3$$
-ONa +  $CO = CH_3 \cdot COONa$ .

Здвев приходитея предположить, что СП — ONa присоединяется къ оънси углерода, при чемъ расщенляется на углевородный радикаль и ONa Вълги. **49** в **50** было уже упомянуто это окис тевтемъ первичныхъ а ткоголей получаются кислоты ("Н<sub>ж</sub>О, съ тъмъ же числомъ атомовъ углерода

Высшле этеры терви свых и стартов с чож у перевести в и кастату зача у и имправатемы их и ст сатри той агиестног при чем и вызачаться воделени

> С. Н<sub>36</sub> СИ<sub>2</sub>ОИ + \аОИ = ( П + ОО\а + 2И , Степриновый Нагриновой кислоты,

Присметвие видроженльной прункы вы карбоксить обнаруживается дыйствиемы упористаго фосфора, какы вы алкоголихы ОН замышется при этомы С1.

Въ кислоталь этого ряда одинь водородный атомы можеть замыпраться металлами. Такы какы водородный атомы карбогсильной тру ины, изгодящием поды дъйствемы кистороза, киничасть особое мъсто, то прежде всего можно предположить что именно этотъ атомъ водорода способень замыщаться это легко доказать. Если напримъры, обрасотать уксусновислое серебро ( 11 AgC) юдистымы эти ома то получится свояный ксусновислый этиловый эфиры Если бы серебро входито вы метильную группу (радикаль), то должна была бы получиться мастиная кислота.

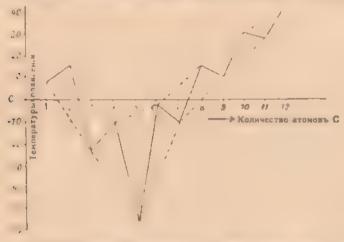
87. И изпите члены этого кислотнато ряда при обывновенной температурь жидки, могуть перегоняться безь разложения и въ чистомъ видъ обладають вы высшей стелени резьимъ, интенсивно кислымъ кападомъ съ водою они смѣншваются во всѣхъ отношенияхъ. Средите члены (отъ С, до С) обладають неприятнымъ прогорклымъ запахомъ они масиянисты и смѣншваются съ водою не во всѣхъ отношенияхъ, въс ште злены отъ С при объкновенной темвературѣ переды, походять на параффинъ, не имъютъ апиха, въ велѣ нерастворимы и щля объкновенной темвературѣ не перегоняются безъ разложения. Въ сщитъ и афиръ всѣ эли кислоты раствораются тетго, За пеключенсемъ пазнато периого члена смуравкиной кислоты всф клилоты очень устойчият по отношению въ окислителямъ.

Кистоты этого ряда на завжного а одину, общиму именем в "ж и р в бах в в истоть", такъ какъ высине представителя ихъ могуть быть по очены изъ жировь. Многы жиримя кислоты встречаются въ природь въ свободномъ состояни или въ видъ еложимуъ эфировъ Какъ въ теоретическомъ, такъ и въ техни ескомъ отношения онъ имъють большое звачене.

Въ нижеприведенной таблицѣ приведения на маня, формулы и изъкоторыя физическия постоячныя кистотъ формуль  $(-H_{2n}O_2)$  съ пормальной углеродной цѣнью.

Название	Форму та	Точка птавл	Точка кип	Уд. ићеъ
Мујаненная к	CR <sub>j</sub> o,	÷ 83	1410	- + 1 231 (10°)
Уксусная к.	(,H,O,	+ 16 5986	118	1,0515 (15%)
Проинциовая в	C.H.O.	225	111	0,9985 (14%)
Маличи к	C,HO,	7.95	1625	0,0599 (19,1°)
Ва ор ин к	(,11,0),	35.3	1860	0,956 (0°)
Ваприловал в	$C_b H_{i2} O$	1.5"	2056	0,945 (09)
Jantosan R.	CH <sub>i</sub> O <sub>i</sub>	[0.54	F230	0.9186 17.2%
Кириловая к.	C.H.O.	- 18.5	237 5	0.9160 (20%)
Петаргонован к	Call O	- 125	254"	0.911 при т.и г
Капринова с к	C H, O	+ H4°	20550	0,930 375
Пальинтиновая к.	C,,H,,O,	62,6189		
Маргариновая в.	C, H, O,	60°		
Стеаринован к.	CinHaco.	69,32		

Въ то время, какъ точки кипъны правильно повышаются вуфстф съ увеличениемъ числа атомовъ углеродъ, точки плавления кислотъ съ чет



Фил. 30. Кривая точек в плавления жиргых в вислогы.

иымь числомъ атомовъ углерода лежатъ выше точекъ плавления обыту сосъднихъ инстотъ съ вечетнымъ числомъ углеродныхъ атомовъ. На фит. 30 представляющей графическое изображение этого закона, это видно очень ясно. Го же самое явление наблюдается и въ изкоторыхъ другихъ томо-логическихъ рядахъ.

Очень часто приходится разматривать группу атомовь, осгающуюся отъ вислоты, если представимъ, что гидроксильная группа жирной касасты отията Этотъ остатокъ, неизвёстный вы свободномъ состояния, называется по кислоть, при чемъ къ пазванно кистоты прибавляють окончаніе "наъ", т. о.

H (CO - формиль (оть acidum formicicum) H (CO - ацетиль (оть acidum acelicum),  $\iota_{-}H$  (CO - пропюниль

точно гакъ же С.Н., СО бутириль, С.Н., СО валериль и т. А.

# Муравьиная нислота, Н СООН

88. Муравыныя кистота получита свое название вствдетвіе гого, что она содержится вы тыть муравьевы. Она можеть быть получена при пропусканни СО вады натристой известью при 210° (86) этоть способы получены муравынной кислоты представляеть синтеть изы ем элементовытакь кикъ окись услерода и натристая известь могуть быть получены синтетически. Спитеть калекой соли муравьиной кислоты состоить вы дёйстви услекислоты на водородистый кальи:

$$KH + CO_2 = HCOOK$$
.

Но обычный способь приготовления кислоты другой (157) Окисление метиловаго спирта приводить къ этой же кислоть. Чистая муравыная кислота представляеть собою безцвътичю жидкость съ ръзкимъ запахомъ Соли муравыной кислоты веф растворимы въ водъ, хотя ифкоторыя растворяются съ трудомъ.

Муравыная кислота от инчается отъ своихъ высшихъ гомологовъ своей больной способностью окисляться, образуя воду и углекиелоту, другимь от инчительнымъ своиствомь ен является способность раздататься съ опщешениемъ воды Вставдетие перваго свойства она обладаетъ возстановительной способностью Вли напримъръ, къ водному раствору муравычной кислоты прибланть вемного окиси ртути, то получится растворъ муравынновнелой соли окиси ртути, который будучи отфильтровань отъ окиси ртути, даеть при пагръвании соль закиси ртути и выдъляеть СО, а при дальнъйшемъ пагръвании выдъляетъ металлическую ртуть

Встьдствие этого процесса половина первопачально находившейся въсоли систоты освобождается, а другая половина ея окисляется Совершенно аналогичная реакція идеть при нагрѣваніи раствора муравьинокислон соли серсбра, при чемъ также выдѣляется металлическое серебро в освобождается половина кислоты. Если муравьиную кислоту нагръть съ концентрированной сърной кислотой, то получаются вода и окись углерода:

# $H CO OH = H_2O + CO.$

То же самое происходить при введеній вы водный растворы кислоты мелкаго порошка металлическаго родія. Въ этомъ случать разложение идеть уже при обыкновенной температурт. Следовательно родій двйствуеть здісь какъ ускорнощій реакцію катализаторы. Но такъ какъ никакая реакція, еще не начавшаяся, не можеть быть пущена въ ходъ при помощи катализа ("Неорт хим." и 25), то мы должны прійти къ заключенню, что муравыная кислота разлагается на воду в окись уплерода, хотя это разложение идеть настолько медленно, что кислота кажется совершенно устойчивой. Аналогичныя явленія мы можемъ видікть у многихъ органическихъ соединеній.

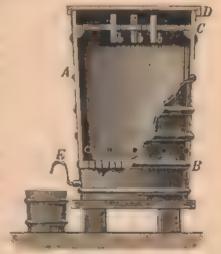
Дегкая окисляемость этой кислоты не замѣчается у ея гомологовъ слѣдовательно, муравынная кяслота, какъ первый членъ кислотнаго ряда, отличается по нѣкоторымъ свойствамъ отъ своихъ гомологовъ это явление часто встрѣчается и въ другихъ гомологическихъ рядахъ

## Унсусная вислота, С.Н.О.

89. Это соединение, извъстное уже въ древности въ видъ сырого виннаго уксуса, приготовляется въ техникъ двумя способлия.

а) Окисленіемъ разбавленныхъ спиртовыхъ жидкостей, какъ вино, инво и т. д. Подученная жидкость называется уксусомъ: спиртъ присоединяеть кислородъ воздуха подъ дъйствемъ особыхъ грибковъ (Воссетим асеб): поэтому прицессъ этотъ долженъ быть обставленъ такимъ образомъ, чтобы грибки находились въ наиболъе благопритиыхъ условихъ для ихъ роста и размножени Однимъ изъ этихъ условій является температура, которая должна поддерживаться около 35°.

При такъ называемой скорой фабрикація уксуса жидкость, содержащую същть заставляют метено с по каплямъ, стекать но буковым в завитымъ



Фит. 31. Сколый по обт получены укол жой кислопы.

ениралью стружнам в напожения и вз вертикальный ципе прическия чаль фыт По. Нады рішетчатымы дномы чана вы клепкамы просверсены отверсти при п. 31 гг. черезъ которыя входить тэк в воздуха, так в чтэ воздухь, и спирть движутся навстрічну другь другу. Буковым струкки служать для увеличеная поверхности соприкосповентя спарта съ воздухомъ, т. е улежданнають пло дадь окистентя. Черезътрубку Е стекаеть уксусъ.

b) Затъмъ уксусная кислота получается изъ древесцаго уксуса, получаемаго при сухой перегонкѣ дерева, о чемъ уже было упомянуто въ п. 46. При прибавлени къ дестилляту ѣдкой извести получается уксусновислый кальцій, изъ котораго перегонкой при прибавлени эквивалентнаго количества концентрировлиной соляной кнелоты получается уксусная кислота. Такъ кякъ уксусная кислота не поддается дѣйствио окислителей, то ее можно очищать перегонкой надъ двухромовокислымъ или марганцовокислымъ каліемъ.

Везводная уксусная кислота застываеть при 16,598 въ кристалличесную мяссу, на первый вяляду она похожа на кусокъ льда, откуда ея назване (Eisessig ледяная уксусная кислота). Точка кипънія 118°, уд. въсъ 1,052 при точкъ плавленія Она обладаеть ръжимь занахомъ: при смѣшеніи съ водою наблюдается уменьшеніе объема. Больше всего сокращеніе это при смѣшиваньи 1 молеку на уксусной кислоты на 1 молекулу воды. Въ этомь мы можемъ видъть указаніе на возможность образованія соединенія СН СО, Н Н, О = СН С (ОН), — о р то уксусной кислоты кислоты (86).

Растворъ уксусной каслоты въ водѣ при 55% содержанія кислоты имбеть тоть же удѣльный вѣсъ, что и чистая уксусная кислота, при примѣпшианьи воды удѣльный вѣсъ сначала возрастаеть и затѣмъ, при дальнѣйшемъ прибавления, снова падаеть. Поэтому опредѣлить содержание уксусной кислоты въ растворѣ по одному только удѣльному вѣсу нельзя.

Содержание уксусной кист та вы очень кранких га вырахь ен опредальет дучие всего по опредаления гочки кинфил, при чень аотьзуются термомером съ далениями въ  $V_{10}$ . Везал твие отношения (12). АМ.—Const., гда постоли ная уксусной кислоты равна 39 уже присутствие  $19_0$  воды (молекуляр, въсъ 18) производить понижение точки замерзация А на  $\frac{39}{18}$ —2,16 такъ какъ при термометра, указаниомъ выше, легко от читать  $V_{20}$ , то можно опредалить количе тво воды до  $\frac{1}{2,16} \frac{1}{20} = 0.0250$ , г. е. ст точностью, которал не можеть быть достигнута даже титрованіенъ.

Если особенная точность не нужна, то титрование пред тавляеть собою лучший способь опредвления содержания кислоты и для разбавленныхъ распоровъ.

Илотность паровъ уксусной кислоты (и многихъ другихъ кислотъ этого ряда) при температурѣ немпого высшей, чѣмъ точка ся кипѣнія, почти вдвое больше той, которая соотвѣтствуєтъ формулѣ  $C_2H_4O_4$ : только около  $200^\circ$  она становится нормальной. (См. также п. 279.)

Большинство солей уксусной кислоты растворимо въ водь, трудно растворима только серебряная соль. При смѣшиваньи раствора какой-нибудь, напрямъръ натріевой, соли уксусной кислоты съ улорнымъ желѣломъ подучается кровавокрасное окраниванье вслѣдствіе образованія уксуснокислаго желѣза (впрочемъ гакую же реакцію на желѣзо дають муравыным и прошоновая кислоты). Если растворъ этотъ прокинятить, то при цостаточномъ разбавлении его образуется краснобурый осадокъ основной уксуснокислой голи желѣза Fe СДДО, тогда какъ кислота осво-

(ОН), бождается Эта реакція служить пробой на уксуснокислыя соли. Другой очень чувствительной пробой на уксусаую кислоту аклястся реакція образовання окиси какодила Ветьдствіе ядовитыхь своиствь этого вещества при работахь сь нимь нужно быть осторожнымь (80). Изь солей уксусной кислый свинецы больнос техническое значение нужеть уксуснокислый свинець или свинцовый сахарь, основиля уксуснокислая соль свин сць, или свинцовый уксусь и соли алюминия Первыя служать для фабрикацій свинцовых препаратовь (свинцовыя былка), последин какъ протрава при ситценечатаній.

При сухой перстонк'я белводной натриевой соди уксусной кислоты ев нагристой известью образуется метанъ.

# Масляная вислота, С.Н.О.,.

90. Мастиная кислота получила свое названіе оть того, что нормальная масляная кислота въ видв сложнаго эфира входить въ составъ коровьяго масла Она имбетъ формулу  $\mathrm{CH_3}\mathrm{CH_2}\mathrm{COOH}$ . Изомасляная кислота имбетъ формулу  $\frac{\mathrm{CH_3}}{\mathrm{CH_3}}$  »CH-COOH. Строение этихъ кислоть ясно иль ихъ спителя мормальная масляная кислота получается и гъ и-годистаго процила изокислота -иль годистаго изопроцила;

Нормальная мастяная кислота налывается масляной кислотой брожентя, такъ какь она образуется при особомъвида броженія также изъ сахара. Она имбеть въ высшей степени неприятный запахь и очень устойчива по отношенно къ окислителямъ.

Натураль не ча то содержить около  $4-\delta \gamma_n$  нермальной масляной кислоты наряду съ инчтоливни количествами другихъ летучихъ жирныхъ кислотъ (кви роковая и т. д.) Онъ входять въ видъ сложныхъ эфировъ. Тавъ какъ изъ другихъ животныхъ и растительныхъ жировъ, которые служатъ для изготовления вс-

кустве спато часла, итв маргарина при обистина» си ис вес получить "тетучих и жиримх в костов", со присуствие дослетиих в служить вал с вания в признаком в способраму чожно отлачить сатуры в гое масто от в искуствестате. Но кличество тетучих в кистогь в в коровем в масть пе то тов сто а колеблется вы оче с ипромих в границахы постому во и юсих в дучаях и невозвожно до одвому тотько обредьяение тетучих в кислогь узгать, что мы имбем в в данном в случав—чи стое масло ити смесь его съ искусственным в. По для стого существують еще друго в признавац, которые в в соминтельных в случаях в мигуть и вогда дась в вриме представление.

Изомасляная кислота имбеть также пеприятный прогорклый запахъ. Она содержить одинь третичный атомъ унтерода. Опытъ показываеть, что соединения, имбющия такой углеродный атомъ, дегко окисляются, то же самое чы имбемъ и здвеь. По этому признаку можно отличать пормальную и изомасляную кислоты.

Кальщевыя соли объихь этихь кислоть также имьють схарактерныя особенности: соль пормальной кислоты ууме растворима вы горячей, чъмъ вы холодной водь: напротивь, кальдевая соль изомасляной кислоты слѣдуеть обычному правилу, т. е. дучше растворяется вы горячей водь, чымь вы холодной. Растворь кальшевой соли пормальной жасляной кислоты, насыщенный прв 0°, выдылеть порядочное количество соли при пагръвания до 80°.

Но принципу подвижнато равновжей сер. "Неорг хим." и 103) в зъдствіе этого кальцевая сель пормальной кислоты должна растворяться въ водъ съ выдвленіемъ тепля, а соль изомастяной кислоты съ поглощениемъ его: это и подтверждается на самомъ дёль

# Высшія жирныя числоты, С,Н,О,.

91. Многія взъ высніях в жирных в жистоть встрфаются въ природь, особенно на тъм и ги и овая С, П О, и стеар и новам С, П О,
кислоты съ порматьной цфиью утлеродных в атомовь (доказысльство см. и,
144), которыя въ видъ сложных в глидериновых в жировь стищеридовъ
являются гланной составной частью растительных в животных в жировь,
обмыливаньемъ которых в и могуть быть получены въ чистомъ видъ,
Обмыливанье производится или при помощи нагръвания съ Бакой известью (101), или съ концентрированной сърной кислотои послъдий
способъ примъняется тогда, когда пужно получить свободихю жирную
кислоту. Сърная кислота производить слабое обугниванье, почему полученныя кислоты обыкновенно окращены въ темпый цвътъ. Для очистью
онъ перегоняются въ струф перегрътаго водяного пара.

Другой способъ расшение и жировь на гиперивы и кислоту поконтен га дійстин особой шанны, содержащейся въ сіменахъ рицинута. Сімена тольутся, загіни изъ навлекается ихъ гобственное (касторовое) масло, а загіни, уже они растираются съ слабой кислотой, и полученлял сийов разбавляется слабой, на-

примъръ  $^{17}_{10}$  пормальной сърной вислогой, при чемъ получается мульсы. При гемпературћ въ  $30-40^0$  въ течение двухъ-трехъ дней от ії яются совершенно чистыя жирныя кислогы, тогда какъ расгворъ содержить отъ 40 до  $50^{\circ}_{-0}$  лицерина.

Смбсь жирныхъ кислотъ, полученная этимъ способомъ, при обыкновенной температурт мягка. Кромф двухъ названныхъ кислотъ (точки плавления которыхъ лежатъ у 62°и 69°, при чемъ общая точка плавленія смбси всегда лежитъ ниже) смбсь содержить еще жидкую оленновую кислоту, принадлежащую къ другому ряду томологичныхъ кислотъ.

Оленновая кислота удаляется отжимашемъ. Остающаяся бъдая твердая масса служить для фабрикации с те а р и по вы х ъ с в ѣ ч ъ. Для этой цъли къ ней примъщивають немного воску, тъмъ затрудияется кристъллизация жирныхъ кислотъ, вслѣдствие которой свѣчи выходять слишкомъ пористыми. Свѣчи отливаются въ формы, въ срединѣ которыхъ пропущенъ фитиль.

Пелочных соли жириму кистоть образують мыл о. Для получения мыла жиры обмыливаются киниченемь съ вдкимъ кали или натромъ. Калиевое мыло жидьо и называется веленымъ мыломъ. Стеариново-или нальмитиновокислый калий самь по себь окращень въ желговатый цвътъ, но окращивается въ зеленый прибавлениемъ небольшихъ количествъ индиго. Ка пйное мыло наряду съ калиевыми солями жирныхъ кислотъ со-держить образующийся при обмыливаные жировъ глицеринъ и миого воды.

Натровое мыло твердо послѣ обмыливанья кинящая масса "отсаливается" для выдъления мыла избыткомъ соли. Такъ какъ натровыя соли жирныхъ кислотъ нерастворимы въ концентрированномъ соляномъ растворѣ, то мыло всылываетъ въ расплавленномъ состояния поверхъ раствора, содержащаго между прочимъ и глицерипъ.

Полученных такимъ путемь мы на называются ядровы мя мы лами и, за неключениемъ ибсколькихъ процептовъ воды, состоять цвликоу в ить натриевыхъ солей жирныхъ кислотъ.

92. О инцающее дъйствие мыла основано на съдующемъ принцикъ; если щелочную соль высшихъ жирныхъ кислотъ растворить въ большомъ количествъ воды, то, какъ это показалъ уже П1 е в редъ въ началь денятнадцатаго стольтия, она расщепляется на свободилю щелочь и кослоту, при чемъ послъдияя съ другой частицей соли образуетъ нерастворимое вещество, образующее съ водою изну. Существование свободной щелочи легко доказать елъдующимъ образомъ въ концентрированному раствору мыла прибавляють изклюжимъ образомъ въ концентрированному раствору мыла прибавляють изклюжо капель фенолфталения, жидкость остается почти безцвътной. Но если ее сильно развести водой, то она окращивается въ красный цвътъ, такъ какъ освобождающаяся щелочь окращиваетъ фенолфталениъ въ красный цвътъ. Слъдовательно, при этомъ происходить

гидродитическое расщендение соли ("Неорг Хим" и 66), такъ какъ высшия жирныя кислоты—очень сладыя кислоты

Теперь можеть явиться вопросъ почему не употребляють для мытья свободной щелочи вмусто названных пелочных в солей Откуть на это такон, если мыло развести въ небольшомъ количеству воды, то образование щелочи ничтожно, при прибавлении большого количества воды оно конечно шачительные, но съ увеличениемъ количества воды концентрация преточи не увеличивается очень сильно эколичество въ единицъ объема жилкости). Примышене мыла обеличиваеть, следовательно, постоянную слаблю концентрацию преточи, которая релули и рустся сама собой, чего конечно не можеть быть при употреблени свободной щелочи. Другое преимущество употребления мыла лаключается въ томъ, что изна, обводацивая гразь, способствуеть ея удаленю

Если въ водъ содержитея извъстное количество известковыхъ солей, то она не длетъ съ мыломъ итны вмъсто нея образуется бълый улопыпетый осадокъ Это кальцевыя соли жирныхъ кислотъ, керастворимыя въ 
водъ. Такая вода назывлетея жесткой ("Неорг. Хим," и 259) и мало 
пригодна для мытья, такъ какъ съ одной стороны не даетъ итны, а съ 
другой свободныя щелочи связываются кислотами (сърной и угольной) 
кальцевыхъ солей.

## Электролитическая диссоціація.

93. Въ., Неорган. Химін"въ п.п. 65 п 66 подробно изложено, почему допусклется, что въ водныхъ растворахъ кислотъ, основаній и солей пропеходять расщепление молекуль этихъ соединеній на заряженныя противоположными электричествами частички, і о ны Кислота въ такомъ растворѣ разлагается вполит или отчасти на заряженные положительно іоны
подорода Н (катюны) и заряженныя отрицательно авионы. Следовательно,
уксусная кислота расправляется на отрицательно заряжениваетопы (СН (ОО) п
положительно заряженные тоны Н Основанія расправляются на тоны метал та и отрицательные тоны ОН, паконець солы расправляются на поло
жительные іоны металла и отрицательные кислотные радикалы (остатки).

Въ п. 66 "Неорг Хим" было также сообщено, что въ растворъ сое диненія, іонизирующаго отчасти, наступаєть состояще равновъсія, которое для односновныхъ кислотъ мы можемъ и юбразить схемой:

гдћ A обозначаетъ кислотный остатокъ Если мы обозначимъ объемъ въ литрахъ, въ которомъ растворена 1 молекула кислоты, черезъ v и юнизирующую часть  $\alpha$ , то концентрація юновъ будетъ  $\frac{\alpha}{v}$ , а концентрація не

диссоцирующей части  $\stackrel{I}{\longrightarrow} ^{\infty}$  Уравнение для состояния равновъсія для даннаго примѣра одноосновной кислоты будеть:

$$k^{1}$$
  $\alpha = \begin{pmatrix} \alpha \\ 1 \end{pmatrix}^{*}$  HIH  $\begin{pmatrix} \alpha^{2} \\ 1 \end{pmatrix} - k$ .

А нь этомъ уравнени величина постоянная и наливается постоянной диссоціація. Оказывается, что для большинства очень слабыхъ органическихъ кислоть это уравнение довольно точно опредбляетъ диссоціацию, сообразно разбавлению кислоты изи, другими словами, довольно върно представляеть зависимость между разбавлениемъ раствора з и диссоціацией 2. Поэтому уравнение что называется также закономъ разбавления, и тентя,

Уравнение это дано Оствать дом в, который раствориль 1 мочекулу воды въ различных в объемахъ , воды и каждый разь определялъ посредствомъ изуврения электропроводности раствора степень диссоциации. Если затвув полученныя величины  $\alpha$  и ; поставить въ выраженіе  $\alpha^2$  , то мы получимь всегда одих и ту же величину  $\lambda$ —постоянияя  $\psi$  (7— $\alpha$ ).

Такъ какъ эта постоянная чрезвычайно мала, то обыкновенно ее множатъ на 100 и полученило величину называютъ K, т. е

$$K = 100 \ k$$
.

Нижесть ующая таблица дасть ньсколько примъровъ, показывающихъ справедливость этого закона:

Увеленая вислога				Простем вы гля пота				п-Маслявал кислота		
	100a	ICH &			1.6.2	100k	1		1002	1000
4	1.19	0,001%0		4	1.02	0.00130		Ж	1.07	0,00114
16	1,67	0.00179	,	16	1,45	0,00134	-11	16	1,54	0,00150
5.2	_ છે. કુલ	0.00182	,	3.2	2.00	44 100 0	"	\$2	2,16	0,00149
a5.5	2, 13	0.004.79		34	2 44	0.00155		G E	3,05	0,00150
12%	1.68	111301,74		124	4 04	0,000, , ,		128	1,29	0,00150
454	12,66	0,00177		1021	10,79	0.00128		1021	11.41	0,00141

94. Дальше показано что то что обывновенно называють "силою" кислоть, зависить оть величины ихъ способности диссоцировать сильныя кислоты диссоцирують сильно, слабыя очень мало. Такт, какъ постоянная К вырастаеть и падаеть вмёсть сь 2 и сверх ь того не зависить отъ разведения раствора, то она является очень подходящей величиной для опредёленія силы кислоть.

У нижествдующихъ кислоть К амбеть следующи значени:

Муравыне, кисл. Уксусная ви д. Проглоновая кисл. н-Мастяная кисл. Валеріянов, кисл. K=0.0214-0.0018-0.0013-0.0015-0.0015-0.0016

Отеюда видно, что муравьиная кислота гораздо сильнѣе (имѣетъ большую постоянную K), чѣмъ высшіе гомологи; значить, и въ этомъ отношени муравьиная кислота отличается отъ остальныхъ членовъ этого гомологическаго ряда (87).

Эти кислоты очень слабы въ сравнении съ сильными минеральными кислотами, соляной и азотной. Это сейчасъ видно при сравнении степени ихъ диссоциации при одной и той же степени разбавления. Для с -16 соляная кислота даетъ ведичину 1002—95,55, а уксусная кислота всего только 1,673.

Легко видѣть, что число 100х ноказываеть, сколько процентовы кислоты диссоціируеть.

Законъ разбав силя пригоденъ вообще только для глабыхъ органических г ънгатъ. Сильным иниеральныя кислогы не следують этому закону

# Производныя жирныхъ кислотъ, происходящія вслѣдствіе измѣненій въ нарбоксильномъ остатиѣ.

95. Въ карбоксильной группть кислотъ измѣненія могуть происходить оттого, что въ этихъ группахъ можеть происходить замъщение од нихъ атомовъ или группъ другими.

#### 1. Хлорангидриды.

Въ хлорангидридахъ кислотъ гидроксильная группа замѣнена хлоромъ: слѣдовательно, въ нихъ содержится группа СОСТ эти соединения получаются дъйствиемъ на кислоты РСГ или РСГ са также РОСГ);

Что здѣсь гидроксильная группа дѣиствительно замѣщена хлоромь, узнается по той легкости, съ которой эти хторангидриды снова превращаются въ жириын кислоты, что у пизшихъ членовь происходить уже при смѣщиваньи съ водой Если бы хлорь входиль въ углеводородный радикалъ, то такой реакци не происходи ю бы, такъ какъ хлоропрои водныя углеводородовъ при обыкновенной температурѣ не поддаются дѣйствю воды.

Хлорангидриды этого ряда, по крайней мірік низине члены, представляють собою жидкости съ острымь, раздражающимь слизистыя оболочки запахомь. Хлорангидридь муравьиной кислоты неизвъстень удористый ацетиль (H-COCI дымить на воздухі, можеть перегоняться безьразложенія, кипить при 55° и имъсть удільный вісь 1,13 при О',

Хлорангидриды кислоть и спеціально улористый ацетить представляють собою важное вспомогательное средство для опредъленія гидроксильныхъ группъ въ органическихъ соединенияхъ, такъ какъ улорангидриды реагирують съ такими соединениями совершенно одинаково, съ образованиемъ ацетильныхъ производныхъ. Со спиртами, напримъръ, улористый ацетилъ легко образуетъ сложные эфиры:

Вещество, испытуемое на присутствіе въ немъ гидроксила, смізнивають съ удористымъ ацетиломь и сміси дають постоять піктоторое время или постепенно нагрівають ес. Образовалось ли при этомъ ацетильное производное, узнають изъ анализа продуктовь реакціи или по тому, что при обмытиваньи постідне дають укусную кислоту

Опредатение индроменталих в труговы и заме ихы к инчественное опредыете можно производить гря гомощы юди та о истигнации СН<sub>а</sub>МgJ, когорый для «твует» на ста в совервады в прек латима пругим по уравтелю «СН<sub>а</sub>М<sub>в</sub>J--ROН», -««СМgJ»

Пои полочь мозана, долучиннагося пув дан ов навъем вещества ReOH) опрозгляет с чисто и сотерьацияся вы нечь гидрок изольтых к тругив.

#### 2. Ангидриды инслотъ.

 Ангидриды получаются обработкой щелочныхъ содей жирныхъ кислотъ удорангидридами, напримъръ.

Хлорал изриды ки догь чож го ра сматривать, как в смальные удора и ид пли соляной и жирной кислоты в отим с д менем со за уется и их в отра вование на в галообраз гой соляной вислоты л жир ой кислоты в в присутстви  $P_s(0)_{\rm c}$ , как в водооти имак щаго средства. О разумной так с и и и лай нае астидриды жир лил, кислоть, но они расгаданием у и пере оне в на астидри с обых в кислоть.

Ангидриды кислоть представляють собою жидкости съ непріятивмъ рѣзкимь запахомъ Ангидридь уксусной кислоты кивить при 1379 и при 20 имъсть удъльный въсъ 1 073. При обыкновенной температурѣ онь растворыстся въ десятерномь количествъ воды и въ этомъ растворъме дленно превращается въ уксусную кислоту, чѣмъ отличается отъ хлористаго ацетила, разлагаемаго водою бурно и быстро на уксусную и соляную кислоты. Точно такъ же, какъ и улористый ацетилъ, онъ служитъ реагентомъ на гидроксильную группу. Ангидридъ муравьиной кислоты неизвъстенъ.

#### 3. Сложные эфиры.

97 Сложные эфиры получаются при дайствии улорангидридовь в ангидридовъ кислотъ на «пиртъ. Уже при непосредственномъ дайствии кис-

лоть на алкоголи получаются сложные эфиры, чрезвычайно медлевно при обыкновенной, гораздо быстръе при повышенной температуръ;

кром'я того они позучаются при обработк'я серебряных в солей кистогь подистыми производными уклеводородовы.

Своеобразный способъ приготовления сложныхъ эфировъ, которыя часто примѣниется, состоить въ слѣдующемъ смѣсь лосодотнаго спирта и безводной вислоты насыщають сухимь удористымы водородомъ и по истечени нѣкотораго времени выливають въ воду Полученный сложный эфиръ, малорастворимый въ водѣ, всильяветъ въ видѣ масиянистой жидьости Объ образовании эфира въ такиуъ условияуъ можно сдѣлать слѣдующее предположение: улюристый водородъ реъгируетъ съ жирной кислотой выдѣляя воду, такъ что получаются очень малыя количеству улорангидрида кислоты:

# $CH_3 \cdot COOH + HCI = CH_3 \cdot COCI + H_2O$ .

Каждая образовавивает вышевриведенное уравнене, только об въ растворъ, какъ показываетъ вышевриведенное уравнене, только оквивалентное количество воды, съ которой эта частица можетъ снова превратиться въ жирную и соляную кистоты: въ то же время передъ нею находится, такъ сказать, безьонечно большое количество молекуть алью голя, съ которыми она можетъ образовать сложный эфиръ Стало быть, гораздо больше возможности для образования сложнаго эфира, чѣмъ об ратнаго превращения въ кислоты. Это положене будеть продолжањем до тъхъ поръ, пока количество алкоголя очень ветико относительно образованиейся при реакция воды Значить, этотъ родъ в терификации тре буетъ, чтобы органическая кислота быта растворена въ большомъ избытки алкоголя, если только холятъ большую часть ен превратить въ сложный эфиръ

Слежные эфиры бенцивныя жидкости, смынивающием съ водою не во всехъ отношенихъ они имъють нейтральную реакцю и тегче воды (удъльный высъ большинства лежить между 0,8 и 0,9). Часто они имъють очень приятный ынахъ, который у миотихъ эфировъ удивительно напоминаетъ запахъ фруктовъ поэтому много эфиры приготовляются фабричнымъ путемъ, какъ фруктовъя в сесящтв. И голмиловый эфирь изовалертвновой кислоты (точка кипы. 196°) нахветь яблоками, маслянокиелый этиловый эфирь (точка кип 121°) анапасами, изолия товый эфирь уксусной кислоты (точка кипъты 148°)—грушами и т. д.

Псь сложных в фировъ можно солучить первичные сырты, компаниям содержащийся вы первых в кисмотный остатокъ натричи и сипртоми. При покум д Грийъяровских в талоидопрсизводных на ній члавиче биль оста сиы 82 иль с ожных офирова же ко получить претичные сипрты по стядующей резект

Получивый, грольть резорует еще разы с галолдопроизводных в мамійорганическаго соединенія:

$$R \overset{\bullet}{\subset} \frac{\langle OM_0Br \rangle}{\langle OC_2H_0 \rangle} \overset{\bullet}{\subset} R \overset{\bullet}{\to} M_2Br \overset{\bullet}{\sim} R \overset{\bullet}{\subset} \frac{\langle OM_0Br \rangle}{R^*} + \overset{\bullet}{\subset} H_0OM_2Br$$

Разъявени этого проистуточного гродукта подою даеть наконсась преима вый спирты:

98. Процессь образования стожных в эфировы запательно и пеоднократио изучался, прежде других. Бертло и Исанъ де Сентъ-Жиллемъ.

При этомъ было зайдено, что реакція никогда ис идеть націлло, всегда остается весвязавной часть кислоть, и спирта, какъ бы долго мы ни вели этоть процессь. При взаимодійствій, напримірь, уксусной кислоты у этиловаго спирта, если ихъ было взято эквивалентное количество въ конць реакцій получается, что на 1 молекулу взятыхъ первоначально епирта и каклоты ислучаюсь только 2, мол воды и сложнаго эфира, д остальная 1, мол, кислоты и спирта остается не вошедшей въ реакцію. Та же самав гравица достигается и въ томъ случаї, ссти мы вмісто системы спирть і кислота возыемъ за исходный пульть смісь эфира съ водой въ отношення, эквивалентномъ отношенню спирта а кислоты. Въ каключене наступаєть с остаоя и се разлю в всі в между четырьми веществами спиртомъ, кислотою, эфиромъ в водою, йсно, что куксь мы имівемъ діло съ обратимой реакціен сліторі. Хим." и 49):

$$C_2 H \circ H \upharpoonright CH_1 \cap CO \circ H \Longrightarrow CH_1 \cap CO_2 \cap C_2 H \upharpoonright H_2 \circ H_$$

Поэтому для случая образования сложнымы эфировы и обмыливаныя мы можемы прамънить то же самое уразисые равновъсты, которое было выведено въ п.н. 49 и 50 "Пеорі Хим.", а именно.

$$k(p-\chi)(q-\chi)^{2} k'\chi^{2}$$
 или  $(p-\chi)(q-\chi)^{2}$   $K\chi^{4}$ , (1) гд5  $p$ - первоначальная концентрація спирта,  $q$  кислоты,  $\chi$  ко пічества вифощихся при состоянныя, при чемь  $\frac{k'}{k} = K$  Здѣсь мы также пибемъ двѣ реакции, пдущия въ противоположномъ направлени, такъ что и туть примънимы всѣ през для ражужденя

Ести од и K извъстны то у можно вычислить, какъ единственную неизвъстную.

Миогочи е иными отыгами токазало, что тог системы отидовым спирть и ук услая ки тога K =0,25 F — из изть 1 мотекулу уклучной кислоты (60 гр.), то получимъ урвиненіе:

такъ какъ зджев р=q=1.

Преобразуемъ эту формузу въ:

откуда:

Californie in a sociou nie parciel i a tentra ia e gare e ri cell $\frac{\pi}{2}$ a non. Supra  $\pi^{-1}$  nor si s cost en  $\pi^{-1}$ a nor. Supra  $\pi^{-1}$  nor si s cost en  $\pi^{-1}$ a nor. Supra  $\pi^{-1}$ 

- 99 11 гг. уравненія (1) можно сублать ибкоторые выводы, найденные уже экспериментальнымы путемы Пменно.
- Только въ томъ съччть, когда взято большое количество спирта и мало вислосы, этерификация кислоты идетъ полти нацъло. То же самое происходить и со «пиртомъ въ томъ случаѣ когда съ большимъ и быткомъ кислоты смативается немного спирта.

Если уравненіе изобразить въ видъ:

$$\frac{p}{x} = K \frac{1}{q-x}$$

то при безконечно бодьшомъ количество спирта (р). Товая часть этого уравненія г. Правая часть будеть безконечно велика въ томъ сдучав когда р у, т е, другими словами, тогда, когда все количество кислоты будеть безконечно велико по сравненно съ количествомъ спирта: тогда весь спирть превратится въ эфирь. Только въ этихъ случаяхъ этерификація происходить сполна.

Пакь то да какъ те регически этерификацая имееть иги пацило то ко и и тыхь меняхь, на рактика мее при конечных в величивахь лябытка мее. Очей и спирта вта тастотько побликается кы этому предым, что можеть счити ст пристически достигнутой это жа видимы, гагримарь, для случая образована мем свы на чее ври 1 мет кисаеты на 10 мей, сипрта или при 1 мей сыма на 10 мей, кислоты что можно легко вычитью изъ вышеприведенных уравнений.

2. Спирты и кислота оказывають одинаковое действие на образоваще эфира можно сказать что ести вы одномы случае опредетенное число мол кислоты взято съ количествомы молекуть спирта из и разы большимы и въ другомы случае взята смёсь съ обративимы отношениемы кислоты и спирта, то въ первомы случае вы эфиръ превращается такое же количество кислоты, какъ во второмъ—спирта.

Если смынать p молек спирта сь ap мол, кислоты, то уравненіе будеть:

$$\frac{p-x}{x} = K \frac{x}{pn-x}$$
.

Если, наобороть, взять *р* мол. кислоты на *пр* мол. сипрта, то будемъ нивъв:

$$\frac{np}{x} = k \cdot \frac{x}{p-x}$$

Оба эти уравненія одинаковы.

3. Если къ смеси спирта и кислоты прибавить определенное количество эфира, то онъ окажеть на состояще равновъстя то же действіс, какъ и яквивалентное количество воды.

Если ъъ смѣси изъ р спирта и q воды прибавить r воды или эфира, го уравнеше въ обоихъ случаяхъ будеть:

$$(p-x)(q-x)=Kx(x+r),$$

откуда видно, что для состояния равнов'ясія безразлично, прибавлена ли ъь субси вода или эквивалентное количество эфира.

100. Особенное вримънение принципъ подвижнаго равновъси ("Неорг. Хим" и. 103.) находить себъ при образовании эфировъ. Хотя быстрота реакци образования и обмыливанья эфировъ очень сильно зависить оть темнературы, точьа равновъстя передвигается отъ температуры очень мало. Именно, при 10′ предълъ этерификаціи около 65,2° о, при 220′ онъ около об.5%. По указащому принципу это возможно только тогда, когда теплота образования эфира очень мала. Опытъ показываетъ, что такъ оно и ость на самомъ дълъ.

101. Обмыливанье эфировъ подъ влиніемь кислоть идеть по следующему уравненію;

Прибавляемая къ эфиру кистота дъйствуетъ, стъдовательно, какъ каталилаторъ. Отсюда слъдуетъ, что присутствие минеральной кислоты только ускоряетъ обмыливанье и что того же результата можно достичь дъйствиемъ чистой воды. Хотя и въ течение крайне большого промежутка времени.

Lean обозначимы концентрацию эфяра черезы  $\epsilon_1$ , воды  $\epsilon_2$  х количество эфяра (вее вы молеку тахы), которое обмылилось черезы опредысий промежуюсь t времени, то скорость обмыливаныя  $S = \frac{dx}{dt}$  для къждаго промежутка времени выралится уравнешемы бимолеку тярной реакцій ("Неорг. Хим." 51).

$$S = \frac{dx}{dt} = k (c_1 - x) (c_2 - x).$$

Если эфиръ растворенъ въ очень большомъ количествъ воды, то концентрация воды мъняется вслъдствие обмыливанъя очень мало Тогда можно величину у считать постоянной Тогда уравнение упростится, именво превратится въ уравнение мономолеку првеф редъции

$$-\frac{dx}{dt}$$
  $-k_i(c_1-x)$ 

Омърчение подъзвляянемъ щезочен идетъ по уравнению

Стідовательно, это также о́ямолеку тариця реакциі, для которой вілолнів примілимо вышеприведенное уразменце

Быстрова, съ дегорой фирь обмывавлетей кислогой, находится въ сизмой зависимости от пророды прибавленной къ пему кислогы. Сплывым кислогы обмынивають быстро, слабыл очень медіснию. Доказано, что бысгрота обмынивають быстро, слабыл очень медіснию. Доказано, что бысгрота обмынивають положь обустовливается следенью боннации. Отмода мы должи заключить, что обмыливальнами абразомъ дъйстьуеть тол колонь водорода, такъ какъ онь облавляемы ыпстогамь.

Скорость обмыливанья сснованиями горазто больше чімъ при омылени кислотами. Для Едкаго кали и солиной вледоты вы разведенныхъ ст., нормальныхы растворахъ отношение постоянныхъ скорости 2 при обмыливаныя уксусновиелаго метяла суксуснометиловаго эфира) равно 1350. И при употребление оснований быстрота обмыливаныя очень сильно зависить оты электролигической диссоціации. Наприм'єръ, растворъ амміака, содержанди мельшее количество гидроксильныхъ поновъ, чімъ эквивалентный ему растворъ Едкаго кали или патра, и обмыливаеть гораздо медлениве послужнихы. У оснований сліг товательно, обмыливающее дляств с пропуводить общій имы всёмы гидроксильный товъ

При техническом обмытиваные жировы (91) Бдкой известью по слыдиюю беруть вы меньшемы опсоцения, чымы соотвелствуеть зывиваленты извести на зывиваленты кислоты сымь не менье омыление идеть нацыю Такы какы именно высиля жириня кислоты очень слабы, то ихы соли очень спльно расщен инотех тигролитически поэтому, не смотря на избытовы извелоты, жидкость содержить свободныя основания или что одно и то же тидроксильные юны, производяще омыление

Такъ какъ скорость очытения эфирокъ и опоризона вла концентрации водородныхъ или гидрокситьныхъ товевъ, ге, наоборотъ, можно, изукряя эту быстроту, опредълить концентрацио тововъ, этоть методъ опредъления применяется, напрамеръ, для опредъления степечи гидролиза солей, какъ цанистый калій, углекислыя соединения углекодородовъ и т. д., пли для опредъления топизации воды при кислыхъ соляхъ (какъ KHSO<sub>4</sub>)

Этери рикація і дервичних в, вторячних в і презачавых з епиртоває

102. Мой путки тъ огреззанта дологе тво с стиль фирова кого, не даять названиле выне саврты при надравания и тече не часа то 154° вы од являмь текстоних в 156км в роканите от вой по обредняю укол об выста саму по Опыты показали. Что чиста, потучаемы стал извечных г, в отчетиль и трега саму принципоказали. Что чиста для преговы одго о тео о на роза заделения о транородных в спирова одго образалителя от при от преговы одго о транородных в спирова одго одго одго одго од трега да да при чиста на трега си одго одго одго од трега саму при прегова и прегод прего

#### 4. Тіонислоты, R · CO · SH.

103. Тюкислоты подучаются дластвием у гораниндридовы каклоты на КSH, откуда намы становится ясно нув строение. Они представляють собою жидкости съ чрезвычание непринцим залахомы, которыя при вагрывание съ солями тяжетыхы металловы тегко даюты соотиблетвующую кислоту и сърнистый металлы.

## 5. Амиды нислотъ. С. Н., СО NH.,

104. Эти соединенія получаются различнымъ образомъ, дъйствіемь амміака на уторангидриды и ангидриды кислоть, сткуда выясняется нуь строеніє:

$$\begin{array}{l} C_{n}H_{2n+1}\cdot COCl\overline{+H},NH_{2}=C_{n}H_{2n+1}\cdot CONH_{2}+HCl,\\ C_{n}H_{2n+1}\cdot CO>O\overline{H},NH_{2}=2C_{n}H_{2n+1}\cdot CONH_{2}+H_{2}O\\ C_{n}H_{2n+1}\cdot CO>O\overline{H},NH_{2}=2C_{n}H_{2n+1}\cdot CONH_{2}+H_{2}O\\ \end{array}$$

При сплычомы патрівания аммачькам солей (или при таретопы патрієвых в солей кислоты с з напіазаремы) одна мотекула воды отщенляєтся в получаются амилы кислоты

$$C_n \Pi_{2n+1} = C \cap O M_2 H_1 - C H_{n+1} = C N H_2 + H.O.$$

При пагрѣванан интрилова съ вистотами образуются (86) съ присоединеніемъ двухъ частиць воды соотвѣтствующи априаля впелоты. По реакцию можно ограничить, такъ что присоединится только одих частица воды: тогда получается амидъ.

$$C_nH_{2n+1}\cdot CN+H_2O=C_nH_{2n+1}\cdot CONH_2.$$

Амиды кистотъ являются, следовательно, промежуточными продустами при переходѣ витридовъ въ кистоты. Съ однов стороны изъ амидовъ при помощи водоотнимающихъ средствъ сперегонка съ  $P_2O_1$ ) можно подлучи в нитрилы, а съ другой—присоединениемъ воды скиничение съ разведенными кислотами или щелочами) — превразить ихъ въ жирныд кислоты.

Амиды кислотъ получнются также при дѣйстви аммака на сложные эфиры:

$$CH_1 \cdot CO \cdot OC_2H_1 + H_1 \times H_2 = CH_1 \cdot CONH_2 + C_2H_1 OH_2$$

Амиды кнелоть твердыя кристаллическія тіла (формамидъ ИСО- NH. жидкость); ин ише члены растворимы въ водъ и въ чистомъ видъ не имъютъ запаха. А цетамидъ СП, СОМІ, плавится при 82° и перегоняется при 222°; вельдетвіе небольшого количества примъсей опъ обыкновенно пахнетъ мышами.

По своимъ химическимъ свойствамъ амиды кислотъ существенно отпичаются отъ аминовъ Во-первыхъ, тъмъ, что у амидовъ связь между

углеродомъ и азотомъ  $\sim \frac{20}{N \Omega_2}$  дегко парушается, тогда какъ у аминовъ

не удается этого сдѣлать при помощи тѣхъ же средствъ (киняченіемъ съ кислотами и щелочами) Затѣмъ основныя свойства амміака сильно ослабиются встѣдствие замѣны одного пль водородныхъ атомовъ его кислотнымъ остаткомъ Хотя и извѣстны соли напримѣръ. СН<sub>х</sub>, СО, ХН<sub>х</sub>, НСТ, но онѣ разлагаются уже водой. Только что приведенцая солянокислая соль ацетамида получается при проимскания сухого хлористаго водорода въ эфирный растворъ ацетамида. Но амиды кислотъ обладаютъ также слабыми кислотными свойствами: напримѣръ, ацетамидъ въ водномъ растворъ растворяетъ окисъ ртути и даетъ съ ней соединение (СН, СОХИ). Нд.

По своему отношению къ азотистой кислотъ амиды кислотъ сходны съ аминами: плетвдите даютъ при этомъ спиртъ, т с ламвияютъ группу МН, на ОН; соотвътствение этому амиды даютъ жирныя кислоты.

О приготовление первачных в житей прв амидовъ вислоть см в 254

105 Кром'я описанных в до сих в портв производных в вижетны еще другия соединения, производимыя отк кислоть жирнаго ряда также зам'ящешемь въ карбоксильной групп'я. Такъ, между прочимъ:

1 д гом дозам в центым амидся в получаю ст для твем в РСС, па амиды вислоты

 $R \cdot CONH_3 + PCl_8 = R \cdot CCl_4NH_3 + POOl_8$ 

Эси сое, пистов у тойчивы только со да, когда одиль или оба везородных в атома амедызують XH<sub>2</sub> заміщены угневозородных в радиквавами. Отщешлевсев в отизй часть па правода и до тамі щенных и му до в в R ССС—ХН которам могуть также получать в присоедине пемь 1 частилы НСГ ку интрилькъ

. If у в то  $\phi$  в г на представляеть собом слединення типа R (  $\frac{OR}{VH}$  вт них в,

ся бдовательно, кистородный атом в варбов ильной груплы, связанный двийн и связью св усторогом в заміщень груплом МН, и м и г в ой группой Имидозфиры можно потучилі врикосди спіем в слира з в литриму дви твіем в сухоло НСТ

Они образують съ соляной кистотой хорошо кристаллизующиев сози Если послъдиля обработать анилакомъ, то ледучактся соличекислав соти а и и и о в ъ

$$R \cdot O = \begin{array}{c} O \cdot C_a H_a \\ NH \cdot HCl \end{array} + NH_a - R \cdot C \\ NH \cdot HCl \end{array} + C_a H_a \cdot OH.$$

Пеустойчивые вы свооодкомы состояний ами силы представляють обок сисныя селовавія, образующія устойчивыя соли.

Ахидовения погучаются присоединения в гизроксизвания къпитрилам;

Ози могуть образовать сози как в съ кистотама так и и основи начи Съ шелочени в раствором в мади дають гризаю бурый изи лезеный к топьистый осадок в это карактерная реакція на амидоксимы.

I адразиты кистот в пред тавляют соединения бразукийнся при ділествій гидравила  $H_1N+NH_2$  на хторавтидриць вистеть или стожные эфиры Стіт с вате вив они имбють строеще  $R \cdot CO(NH/N) i_2$ . При діяствій авотистой кис отливъ вихь получаются авиды кислотъ:

ево тегучин язрывужтых нешества, частью хорошо кристал изующияся.

#### Альдегиды и ветоны.

106. Эти соединения имъютъ формулу ("Н"О

Альдегиды получаются окислевіемъ первичныхъ, кетоны вторичныхъ спиртовъ. Такъ какъ спирты обоихъ родовъ имъютъ формулу ("Н<sub>ла+1</sub>О, то въ обоихъ случаяхъ окислешемъ удаляются два водородныхъ атома

Если альдегиды подвергнуть дальнѣйшему окисленю, то они, присоединяя одинъ атомъ кислорода, превращаются въ предълныя жирных кислоты съ тѣмъ же числомъ атомовъ углерода: илъ  $C_nH_{2n}$ О получается  $C_1H_{2n}$ О, Формула первичнаго спирта  $C_1H_{2n+1}$  СП-ОН, формула, получаемой отсюда окислениемъ кислоты  $C_nH_{2n+1}$  СООН Слѣдовательно, при этомъ окислени углеводородный радикалъ  $C_nH_{2n+1}$  остается неизмъненнымъ Принимая во винманіе, что альдегидь является промежуточнымъ продукломъ между спиртомъ в кислотой:

$$C_nH_{2n+s}O \Rightarrow C_nH_{sn}O \Rightarrow C_nH_{sn}O$$
, перв. спирть владетидь кислота

нужно предполагать, что и въ альдегидъ эта группа остается неизмѣненной. Отсюда слѣдуеть, что оба водородныхъ атома, теряемые спиртомъ при окислении, уходять изъ группы ( H,OH,

Поэтому для альдегидовь остаются возможными только двѣ формулы строенія:

R C
$$\stackrel{\bigcirc}{\sim}_{H}$$
 M R-C—OH.

Вторая должна была бы содержать двувалентный атомъ углерода или иметь две свободных в связи, и уже вследствіе этого она становится чрезвывайно неправдоподобной (17). Кроме того нужно заметить, что въ въой форму не есть гидровенльная группа, между темъ альдегиды не имеють ни одного свойства, которое укальявало бы на существование въ нихъ гидровента, они не дають ни простыхъ, ни сложныхъ эфировъ и при действии РСТ, не происходить замещения группы ОН атомомъ СТ, а замещается одинь атомъ кисторода и пригомъ дву мя атомами хлора,

Итакъ, вторая формута не можеть выразить свойствь альдетидовъ, поэтому върной должна быть первая.

далыпайшее подтверждене этого мы находимъ въ образованін альдегидовъ изъ улорангидридовъ кислотъ при дайствій на влажный эфирный растворъ ихъ натріємъ;

Атоми галонда замъщается при этомъ водородомъ.

Сльдовательно, альдегиды соединенія, содержащія группу—СС

107. При окислени вторичныхъ алкоголей получаются какъ было уже упомянуто кетопы П они не имъютъ свойствъ, характерныхъ для гидроксилированныхъ веществъ, слъдовательно, водородъ гидроксила долженъ нечезать при окислени. Псключая формулы съ свободными (ненасыщенными) единицами сродства, мы можемъ допустить отщепленіе второго водороднаго атома только въ двухъ мъстахъ, именно –или у того услероднаго атома, съ которымъ связанъ О, или у другого: напримъръ, у изопропиловаго алкоголя:

Аналогично процессу образованія эфпровъ-отнятіє двухъ атомовъ водорода, связанных є съ однимъ и тъмъ же атомомъ кислорода—мы должны ожидать, что и здѣсь происходить то же самое: повтому І формула правдоподобиѣе П. По теченію окисленія можно показать, что І формула даеть дѣйствительное строеніе.

Общая формула вторичнаго спирта, согласно его опредвленію, буд эть

При сильном в обис тенти изъ него получаются два кислоты R. CH. CO<sub>2</sub>H и R' CH<sub>2</sub> CO<sub>2</sub>H, при чемъ одна часть молекулы алкоголя, справа отъ групны СНОН, отпадаеть отъ другой части ея стоящей слава отъ этой групны. Но и окисление кетона полученнаго осторожнымъ окислениемъ того же вторичнаго спирта длеть та же самыя кислоты

Отеюда видно, что углеводородные радикалы вторичнаго спирта должны оставаться и въ кетои в неизувленными. Поэтому строение 11 должно быть отброшено, и правильной формулой является 1.

Стацовательно, кетоны содержать группу СО, называемую карбониломъ, связанную съ двумя углеродными атомами.

#### Номенилатура.

108 Название альдегить составлено изы двухь словы: Allkohol debyd[годенация], стиотоль, инпенный воды) Название кетоны произведено оты названия перваго члена ряда СН (ООСН), а цето изы Различные члены ряда альдегидовы называются по получаемымы изы нихы при окислении ихы кистотамы НСО формалыдегиды, СН, СНО а цетальдеги цы, СН СНО проитововый альдегиды, С, НСНО валерыя новый альдегиды и т. д.

Кезоны называются по входящемы вы пихы угтеводороднымы радиваламы (СН) СО димети гастоны, СН СО С<sub>а</sub>Н метилиропилкетоны и т. д.

# Способы образованія.

- 109 Кром в образования пры окнезения спиртов в существуют в еще изкоторые способы получения, обще влыдегидам в и кетонамъ. Они образуются, наприм'яръ:
- При сухой перегонкъ солей жирныхъ кислотъ. При перегонкъ, напримъръ, уксунокислаго кальция получается ачетонъ.

Если соль жирной кистоты смещать съ эквивалентнымъ количествомъ муравымнокислой соли, то при перегомът получается альдегидъ

$$\begin{array}{c} \leftarrow H_{1}(CO) \nabla a \\ = C_{1}H_{2}(CO) \\ + CO) \nabla a \end{array}$$

И, наконецъ, при перегонит смъси двухъ солей различныхъ жирпыхъ кислотъ (кромъ муравънной) получается смъщанный кетонъ;

По этимъ способамъ образования видно, что альдегиды можно разсматривать, какъ кетоны, одинъ устеводородный радикалъ которыхъ замѣненъ водородомъ.

При объих в дости лихт реаклиях врем получия и от сибинациало ветена, получия се еще и простые ветоны вы уваза пых в тихт реаклихъ, напримерт, диметилъ и диотилиетонъ.

Тотько что описанные спо обы истучеты, при тактом в строеция лиргихокистотт могия бы быте приведены какт токазателетно структуры альтегидовь и
кетововь, е ли бы реакцы, е и а тотько ри вы окой температурь. Но такт както
опыть гоказывает и что от аличесь с осъщение у тучи тотверсилты высткой тем
пературь часто и пытывають выутрича тичный теремьшения этом из и накт както
такия перегруппировки осогень итко происходять вымоченть образовалия то таки
реакции пр текак пом три высткой температура слиро е и и ы и реакции образования
пе дольны привиматыем за токазательство и и по крайтем март за пектючительное
доказательство формуты строелы

 При нагръвание съ водою соединеній, въ которыхъ два атома галондовъ связаны съ однимъ углероднымъ аломомъ, получаются альдегиды или кетоны;

З При пропускания паровь первичных или вторичных спиртовъ надъ очень гонкимъ порошкомъ мѣди сполученнымъ возглановленіемъ СпОт, при 250—400 получается полное яхъ расщепленіе на водородь и альдегидъ или соотвътственно—кетонъ.

$$C_vH_{2v}$$
 OH  $H_2 + C_vH_{2v}O$ .

4 Специально для кетоновъ имѣеть большое значение еще одивъ способъ образования, именно изъ уторанизаридовъ кислотъ и цинкорганоческихъ соединений. При смѣшивании этихъ соединений сначала получаются продукты присоединения. Они могутъ происходить голько тогда, когда двойная связь кислорода превращается въ простую:

$$C_nH_{2n+1}\cdot C \underset{CH}{\underbrace{\hspace{0.1cm}}} + Zn \underset{CH}{\underbrace{\hspace{0.1cm}}} + C_nH_{2n+1}\cdot C \underset{CH}{\underbrace{\hspace{0.1cm}}} \frac{OZnCH_n}{CH_n}.$$

При смѣшеніи этихъ продуктовъ присоединенія съ водою получаются кетоны:

$$C_{\sigma}H_{2\sigma+1} \subset \underbrace{\stackrel{OZn}{\leftarrow} H}_{H} \xrightarrow{T} \underbrace{\stackrel{H}{\rightarrow}}_{H} \underbrace{\stackrel{OZn}{\leftarrow} H}_{L} \xrightarrow{T} \underbrace{HCL}_{L}$$

110 А вдетиды и кетоны имблоть искоторыя общия свойства, покоыщием на ихы способности присосдинентя. Такъ какъ кислородь связань двойной связыю, то есть возможность, что двойная связы перейдеть из простую, при чемъ какъ у кислорода, такъ и у углерода образуется по одной свободной связи

Сладующие эдементы и соединения могуть присоединиться азъдегидамъ и кетонамъ:

- 1) Водородь. Этэ проясходять при дъислен натриевой амалы амы на воднай растворь аль тепцовы и кетоновы или при произскании смъсн водорода и паровы влытегида (или кетона) вады понямы порощкомы инытель. Само собою разумъется, что альдегиды дають при этомъ первичные, а кетоны вторичные спирты.
- 2) Кислый сървистовислый вагрей Есплальденцы изи ветоны виболгать съ очень кръпкимъ растворомъ этой соли, то получается кристаллическое вещество, представляющее собой продуктъ присоединения.

Этоть процессь можно выразны въ виду

такъ какъ при обработкъ продукта присосдиненія слабыми кистотами пли содой очень легко образуется снова альдегидъ или кетонь. У высшихъ чтевовь обратива реакція идетъ уже при растворени полученнаго протукта въ водъ, это отношение дълаетъ невъроятнымъ примую связь съры съ угтеродомъ Соединенія съ вислыми сърнистовислыми солями часто пеправильно называемыя двусърнието в ислыми соединенія мв въ водъ растворяются чрезвычайно легко, по въ очень ърфикомъ растворь самого кислаго сърнистокислаго натия перастворимы.

Присоединение кислаго съринстокислаго натрія можеть между прочимь оказать очень важную услугу для очинтки, ал дегидовь и кетоновъ или при выдѣления послѣднихь изъ смѣсей.

3) Симильная кислота. Есливь смысь альдегида или кетопа съ безводвой синильной кислотой внести каплю пелочнаго воднаго раствора, напр., поташа, цанистаго кали и т. д., то происходить соединене слудующимъ образомъ:

$$\frac{\text{C H}}{\text{C,H}}$$
  $\frac{\text{CO}}{\text{C,H}}$   $\frac{\text{C H}_3}{\text{C,H}}$   $\frac{\text{COH}}{\text{CN}}$ 

Если затъчъ катализаторъ уничтожить прибавлениемъ небольшого количества воды, то при перегониз подъ умецьпеннымъ давлениемъ легко получается образовлящій я плангидринь въ чистомъ состояния.

Это очень важный синтезь, потому что обмыливальемъ образовалныувтакимъ образомъ оксинитриловь получаются оксикислоты.

111. Альдегиды и кетопы присоединяють галон (опроизводныя магийорганических в соединений (82), этоть продукть присоединения при разложение его водою образуеть вторичный или третичный сипрть. Следующия уравнопія дають ходь этой реакцій:

- 112. Другія общы свойства альдегадовъ и кетоновъ основываются на томъ, что связанный двойной связью атомъ ъпслорода можеть быть отнять ири замънъ его другимъ атомомъ или группою азомовъ
- 1. Дъйствиемъ PCI, атомъ кислорода замінцается двумя атомами хлора.
  - 2. Гидроксиламинъ Н.ХОН дъйствуеть съзмощимъ образомъ

$$\frac{\mathrm{CH_3}}{\mathrm{CH}}$$
  $\sim$   $\mathrm{COH}$   $\frac{\mathrm{CH}}{\mathrm{CH}}$   $\sim$   $\mathrm{COH}$   $+$   $\mathrm{H}_2\mathrm{O}$ .

Полужаемым закимы образомы соединония, посящил общее на назые ожен мовы, на явваютет альдовечям и м., есля они произволятся изывлаетидовы, и кетокен мами, кога получаются изыветововы эта резкил обла вевмы альдетидамы и кетонамы. Одеямы представляють собою частью твердымырета глач збятьа, четь о жидкости и облазлоты какъ кистопнами таль и основичми свочетями, то есть они соединяются какъ кистопнами таль и основичми свочетями, то есть они соединяются какъ съ веновильми, такъ и съ кистотам в Прт обработы присоединяются гидрокен выой группы имъщается метатомы вистомы присоединяются оксимами, какъ и аммиакомъ, папримвръ.

$$(CH_3)_2C = NOH \cdot HCI.$$

При кипичении съ слабой сольщой кистогон оксимы дають альдегиды или кетоны и гидроксиламинь. Вы пепривеченныя структурныя формуты ок имовь могуть быть доказаны ельлучныму образовы. Ири для тви тицоксизанна на альдегиды или кетогы пробления образование воды безы ступалия на счеты водорода гидроксиламина и киссорода карбонильнаго о татка. А тому что, если бы вы реакцию вступали угловодорятные разивалы, то альдегиды или кетоны не могли бы такы легко получаться об илие изг оксимовы. В яльдутые того для оксимовы возможны только два структурнымы формулы.

Взек имака есть отымы воторода, что обный экифидаться у доводородиван разыкномо. При кчинче обзако о заміще отако окенна съ содной кисстий о учыт стидок излачть, отим воторода колораго ваміщень тімь ве типут углеводододствую разыкноме что и из эколу і. Строенте заміщенняю гидроксиламина мы дозжны признать такимъ:

тогому что оди вли тче ти то, и од сечет съ дистымъ вого демь устеводородный радыст и отденалет и образуя запонопродоводите дазна о радикала, че о нечен бы то ве объемь быть завань лено рез гвен ю съ азогомъ, ибо го детъщи приведа бы къ амину. На с сталия був этихъ далыхъ структургая ручута И и ключает и така далы в дини и примемъ ее, то пра замбления буво о пот ро наго атома въ груп в МНО углево ороделив радикаломъ мы получил у протике руз у связаниую сепо ред твол о в азогомъ.

Из и сильном возстановлении оксимы переходять въ первичные амины:

$$R_2 \cdot C = NOH + 4H = R_2 \cdot CHNH_2 + H_2O$$
.

А издовенны при дійстви водостаннающих в веществъ, какъ папр. западрядь уксусной плеты, даютъ сообътствующе интрили:

$$\begin{array}{cccc} C & \Pi_{x, +} & \bot C N & 0 \\ & \Pi & \end{array}$$

to октоль чесо в честывают эфегь влеот, от тер изисье атомовь вы сиза ст пин астыпле о амени ожные тьо по желене учета о по регру и готь коли больно тупочной холи папериябрь, поды вледнем клари та в жалть в о можго тупочнымих па тормутахь сладующимы оразив

е варато готк проце съ товачи наг кеток има получается дмида кислоты, волоосний ат мъ которато, свъзанний ст атегомъ (вътруппъ NП<sub>2</sub> ная) це г. уг. евидор рожмъ разикатомъ. По ва сеприведеннымъ формузамт пере ју п провка съзвичет свъ том, что и ч ус. гъ обяз г гадроъ и вной груг ы съ том на ма углено оте ъй разикатъ кетоне. Пеу г йъливо первичний продуктъ всебдетвие веремти ст свът рог а о атома изъ груг и ОП грърд цетъ в в амидъ.

Резанио совершенно аналогичную реладии съ гидроксиламиномъ, дають альдегиды и ветоны съ однимь изъ соединений вроматическиго ря-

да фенилгидразиномъ, для котораго пэзке (**315**) будеть доказана его формула стросны СН NH NH<sub>2</sub> го

Эти соединения, называемыя і и і разо нами, представляють частью хорошо кристаллизующией, частью жидки тъла. При нагръвањи съ соляной кислотой они, присоединяя частицы воды, расщенляются спова на составныя вещества. Фенизгиразниъ и гидроксиламины являются вальнымъ средствомъ для опредъления карбональной группы въ данномъ соединении, такъ какъ они реагирують только съ тълами, заключающими эту группу.

Структура фоти і тразоповъ и на отчаста и і те обстоительства что обфекці и разоча ві когром возо за пинець й руппы Міз авибщень утвенодо розпым і разика сом в, реагируетт за возе разик и кетоном в также. Ст. дуугой сторогом по пості физинтурави на образують парало з кеторые имбють единевамущенную винатуру в утрум Міз. Этом в саможь поключает и формута стрести

#### Альдегиды.

- 113. Кромѣ вышеописанныхъ общихъ альдегидамъ и кетонамъ свойствъ, альдегиды имѣютъ еще слѣдующія, свойственныя только имъ особенности:
- Присоединение амміака, при чемъ образуется альдетидаммтакъ;

это соединение выдъляется при пропускании тока сухото амміака черезъ эфирный растворть адетальдегида въ видф бѣлыхъ кристалловь. Кислотамв альдегидоаммиали свока разлагаются на ихъ составныя части, по предочами альдегидъ не можетъ быть выдъленъ изъ нихъ-

Молеку іврима форму за вцетальне идамунака орет наплеть собою при обыкновиль об емпературу угросиную экспераментельнук. Наль образов кислотой облтегко терметь воду и переходить вы СП<sub>3</sub> СПХН), т.е. вы подимерный оти изденивинь. Альдесидаминакъ чрезвычайно легко растворяется вы водъ

 Соединенія со спиртами, Альдегиды могуть присоединять двічастицы спирта, теряя ири этомъ частицу воды.

Ацеталь

Эти соединенія называются ацеталями. Они легко получаются при смъщения альдегида съ 1° -нымъ спиртовымъ растворомь соляной вислоты. Но реакция не идеть націяло; она ограничена противоположнымъ процессомъ, такъ какъ при дъбстви воды на ацетали поствдите спова ваещенляются на альдегидь и адкогодь. Какъ образоваще, такъ и расщещение ачеталей сильно ускоряются оть присутстви очень малыхъ коинчества (сабдокъ) сильной минеральной кислоты, которам, мачить, и ствет скакть пои реакция образования стожных в эфаровы и, 101) двяствусть, кажь сильный катализаторь. Ацета и представляють собою бездивтныя жидкости съ притиммь запахомь, перегоняющием безь разложения и не подаводися дъйствю Фдънуъ вделочей, по легко расщепляющися на анаделидь и спирть при вниянения съ вистотами. Постъдное свойство борого объем денестрации выше форму и строены, согласно которов угтеводородный радикаль связаяь съ альдегиднымъ остаткомъ при помощи кислорода, такъ какъ углеродвая связь вообще не разрывается такимъ способомъ.

3) Присоединение ангидридовъ кислотъ, напр.:

$$\mathrm{CH}_{\ast}\text{-}\mathrm{C}_{0}^{\mathrm{H}} + \mathrm{O}(\mathrm{COCH}_{\flat}) = \mathrm{CH}_{\ast}\text{-}\mathrm{CH} < \frac{\mathrm{OCOCH}_{3}}{\mathrm{OCOCH}_{3}}.$$

Эти соединения, похожия на ацетали, уже водою и еще легче щелочами разлагаются на кислоту и альдегидъ.

114. Далбе альдегиды обладають той особенностью, что частицы ихъ могуть соединяться другь съ другомь это можеть происходить двумя способами. Если къ ацетальдегиду СН - СНО, представлающему собою кинацую при 22° жидкость, прибавить иксколько канель кондептрированиой сърной кислоты, то жидкость пагръвается и часто такъ сильно, что пачинаетъ бурно кипъть. По окончании реакции мы имъемъ такую же бещвътную жидкость, какъ и въ пачалъ, по точка кипъния ем лежитъ уже на 100° выше, а именно она 124°. Эмпирическая формула поваго нещества та же самая. СН40; но плотность паровъ его втрое большо, т. е. соотпътствуеть формулъ СъН<sub>2</sub>О.

Это вещество, называемое паральдет и домъ, при перегонкѣ со слабой сърной кислотой легко переходить снова въ обыкцовенный альдетидъ.

Допущение углеродной связи между тремя молекулами альдегида, соединившимися въ паральдегидъ, неправдоподобно, тогда какъ допущение связи при посредствъ кислородныхъ атомовъ объясияетъ легкую расщенияемость молекулъ. Натрій на паральдегидъ не дъйствуетъ: слъдовательно, въ немъ не можетъ быть гидроксильныхъ группъ, а также исчезди и вст характерныя свойства альдегидовъ. Отсюда слъдуетъ, что паральде-

тидъ не можетъ имѣть группы—СН эти свойства можно выразить слфдующей структурной формулой:

она обыкновенно и принимается для паральдетида

Соединеше двухъ или изсколькихъ молекуль одного вещества та кимъ образомъ, что новое вещество можетъ быль спола превращено въ прежий видъ, называется и олимери заціей

115 Совершенно другого рода получается соединевіс частиць альдегида между собою, если его сувшать съ Едкимъ кали. Именно, если возный растворь ацетальдегида нагрѣвать съ крѣнкимъ ѣдкимъ кали, то жид кость окраинвается и черезь коротк'й промежутокъ времени выдаляется врасножелтая амерфиям масса альдегиль осмодиется это краспожелтое вещество называется альдегадной смолой. Если же къ альдегиду прибавить немного разбавлениаго вдкаго кази (или уксусновислаго изграя хлористаго щинка и т д.), то и здвев подучлется вещество съ гъмъ же эмпирическимъ составомъ, какъ и завдетидь, но съ двойной молеку перной формулой, т. е. С.Н.О., Это соединине называется альдолемы. Оно представляеть собою жидкость, легко перегоняющуюся подь уменьшеннымъ давлешемъ, и легко полимеризуется. Альдоль обладаетъ своиствами альдегида и можеть окисляться въ кислоту съ темъ же числомъ ато можь углерода въ частиць. Кислота, получаемая при этомъ, оказывается ири изследовани нормальной оксимасляной кислотой, т. е. это пормальная масляная кислота, въ которой одинь иль водородных в атомовь углеводороднаго радикала замъщенъ гидроксиломъ: ее можно перевсети въ масляную кислоту. Но въ масляной кислоть есть углеродная цынь изъ четырехъ атомовъ углерода: следовательно, мы должиы допустить, что и въ завдолъ существусть такая же цъць. Слъдовательно, соедянение альдогидныхъ молекулъ происходить при помощи углеродныхъ связей. За это говорить и тоть факть, что изъ альдоля мы уже не можемь обратно получить альдегида. Соединеніе альдегидныхъ молекуль ва альдоль мы дожны следовательно представить формулою, которая одновременно выражаеть и свойства его:

$$cH \cdot \frac{0}{c} + \frac{0}{H} cH \cdot \frac{0}{c} = cH \cdot \frac{0H}{c} \frac{0}{cH} \frac{0}{c}$$

Ацета полосиять

Ацепальдегида Аладоль.

Кром дангато в 10 гркова ставова и стерехель молску на водородав изъодгон частвик альемна колдо можно прогламать се Собра оване а падоли и так с 110 од 13 метеод за возат от стинет и те монеку тов а песе ида и полученный t polykali i parcocuti ica - kazili sa nojy jezi nyvit - ci - jacob ao chyzofi 8-6 et il a

$$CH_{s} \xrightarrow{C} +H_{s}O \xrightarrow{\longrightarrow} CH_{s} \xrightarrow{C} \xrightarrow{OH} +HCH_{s} \cdot COH \xrightarrow{\longrightarrow} CH_{s} \cdot C$$

To your and opinion are in the proof of the fine of suppressions NOTE TO BE OF THE PROPERTY OF THE PROPERTY OF THE PARTY O ha at 19th about both franklik filthoughto post volstle

Альдоль въ одно и то же время ажеголь и альдегидъ воятому онъ почтъ закое на вавле залъд есперал кол оль.

Соединение молекуль при помощи углеродных в связей, когда, какъ при образования альдоля, вели з уже просто расіменні в полученное всщество на составныя части, налывается конденсаций.

Альегидная смет, по в на виров но раз матриватием, вака огродувать да, ижищей к прессиди монку в адда кограл времеть, дв оддениени че-CTHILL BOTE, RAKE R LOR UPERFAMENTS. (200 0 2 11 ) IN CONCLER JETRO OF ACT .. частицу воды и превращается въ кротоновый альдегидъ.

Keen haled but have an uling by aponexounts seel a take, no have bysi-B TYTIAN HILLY I BE PEASILIE VOTCAS I AS ALIBROAD C RE OTRACTI ATOMS BORDIORE B -ABILIAR CENTRALED FRANCE ARONOVE, COT, CHURS VERICE CELEBONY PROBREMS, B. PROF. водоржи присоедивлет в вы вистороту варбо или оп тругов тругов ислову. В, upospatical et Broth, tipo yen, etiposquation cendo, lantimen y leg etibulet ви взанино насыщають другь друга:

$$C_{n}\Pi_{2n+1}C\Pi_{2}+\frac{1}{12}C_{n}C_{m}\Pi_{2m+1}=C_{n}\Pi_{2n+1}C\Pi_{2}C\Pi_{2n+1}C\Pi_{2n+$$

# Реакцін на альдегиды.

116. Важивйшими реакцими на альдегиды являются. 1) Образоваше альдегидной смолы при дъйствии вдыкув щелочей. 2) Возстановление аммилинато раствора серебра, съ этой цілью къ раствору азотновислаго серебра прибавлиють Адиаго кали, а затымь осторожно вводять столько амміака, пока осадокь не растворится. Если затьмъ немножко этой жидкости смышать съ разведеницибь воднымъ растворомъ альдегида и нагръть, то выдъляется металлическое теребро, дающее прекрисный веркальный палеть на стінкахъ пробирки. В Если прибавить альдегида къ раствору фуксина обезпикченнаго стринстой кислотой, то красчое окраниванье возвращается въроятно встъдствие образования продукта конденсація.

# Формальдегидъ НС

. 117 Каза мы уде видъни, муравинная вистота обладаеть изкоторыми евонсиками, которыя не встръздются у другиув жирныхъ кислотъ Формальденить является поразительным приміромъ того явленія, что именно первый члень томо казическлю рада обладаеть скойствами, огдичными отъ своиства въсшихъ томологовъ.

Формальдегить получается при окисления метиловаго спирта, если смышанные съ воздухомъ пары послыдного пропульать черезь раскаленную мьдимо или платиновую спирыль. Спирыль раскаленнямоть, затьмъ если даже и убрать огонь, то она остается въ раскаленномъ состояніи. если только токъ газовъ идеть съ достаточной быстротой черезъ трубку, въ которой она тежитъ. Образовавшийся формальдегидъ узавливается въ воду, въ которой онь растворяется очень тегко.

Затвиъ формальденить образуется при неполномъ сторани многихъ органическихъ веществъ, какъ дерево торфъ и т. д., а поэтому содержится и въ воздухъ.

При обыкновенной температурт онь представляеть собою газь съ очень різнамъ запаломь, охлажденимь жидкой гольной кислотой и эфиромъ его можно превратить въ жидкость съ точкою кипъния этой температурћ овъ начинаетъ также полимеризоваться: при выецияхъ температурахь полимеризация идеть крайне быстро. При испарени воднаго раствора надъ сфриой кислотой га с. выдёляется только частью; другая часть полимеризуеть и остается въ видь бълой кристаллической массы. Молекуляршый въсъ этой полимерной модификации сполучиваней название оксиметиленат еще неизвъстенъ. При нагръвани она спова превращается въ формальдегидъ, откуда видно что это д'яйствительно его полимерное видоизмънение. Съ амміакомъ формальдетидь не дастъ вльдегидаммияка, а сложное соединение С.Н., У., тексаметилентетраминь, кристаллическое основание. Съ анилиномъ формальдегидъ даетъ характерный продукть конденсации, который можеть служить для его распознаванія (289). При обработкії іздвимь кали формальдегидь не осмоляется, а даеть метиловый спирть и муравьниую кислоту:

Водиви растворь формальдетида, около 40° изкастель въ продажа поды названемь формоля или формалила. Онь состоить изкамым смым самого формальдегида и его полимера отношеме которыхъ драгь въ другу мізветел съ кондештралией растьоры. Растворы этоть служить для дезинфекци жилыхъ поміщеньи и для сохранеми плиятельныхъ и изходиму веществу. Формоль употребляется лакже для того, чтобы приводить въ твердое состояне жиломические препараты.

Формаливь обладаеть камкчательным своиствомы превращать были въ твердую упругую массу, совершенно перастворимую въ водъ, Содержимое курпнаго айца претерпъваеть такое превращене послъ получасо вато погружения въ формалины толовной можъ обработанный формалиномы, принимаеть консистенцию каулука а растворы желатины, превращается въ звердую прозрачную массу нерастворимую и не обладающую гнихомъ, которую можно превратить въ очень тонкий порошокь

О конденсац и формальдегида см. п. 240

Дл. одредбаев до эте, на не вормальнен на вы вормальной къранвору должно прибав, якить избытокъ полудормать агора викаго натра в затъмъ перекиен которода во на формальненить изликомъ переходить въму равьните ки доту Обратавия запровалемъ одавшаго с свобознасо запра находять содержале в румальнения вы запромы объемы развора закъ какъ 1 мо-леду форматьте изадатът в полудоранной казана запра закъ какъ 1 мо-

# Ацетальдегидъ (уксусный альдегидъ) $CH_{0}H_{0}$ (Альдегидъ виннаго спирта).

118. Ужеусный а вьдегидь является типомь для альдегидовъ этого ряда и обладаетъ евонствами, общими для всёхъ альцегидовъ Получается онь при окисления этиловаго спирта двухромовокислымъ калиемъ и сърной кислотой. Онъ представляетъ собою жидкость съ неприятнымъ запахомъ; точка внићния 22, точка и вавлены = 118,45 д. Б. гко подимери вируетъ въ нарявленить (114) Св. Наго.

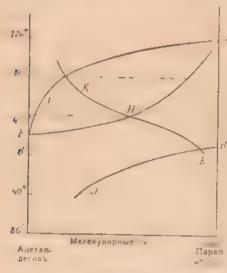
При сміниванки се разовивенто і іртой ки тотой ук усимі алкіс и се переходить ці апкім к в зарадеденні с а ротивь при сточь за тупветь систои ніе равновічні;

C.H.,O. 3C.H.O.

что состояние равнов! 14 мотеть получаться и безь вазализатора сфриал киллога но опыть показываеть, что то за реакция изеть со клай ой мірі для текстратурь зиже 130° такъ медленно что смісь адетальзега за везо полимером в

чо исталения готгяло въблети не претупатател и току под вез примлебоме тем свето примлебоме

составт. Такую ситсь дегко разтичны рузационня вереческой за укол най альдегиды и паральдегить такь какы ихы тички киптин отличаются пругы оты друга



Фис. 32. Равновъсте адетальдетида и изратиде ита

на 100°. Отношение между уксуснымъ альдегидомъ и паральдегидомъ при катализаторъ и безъ него легче всего видъть на діаграмив. На фиг. 32 точки кинфиія ситси ацетальдегида и паральдегида и представлены кривою FHG. Для построснія си кинятилась ситсь опредѣленныхъ количествъ обоихъвеществъ съ обратнымъ колодильникомъ, опредѣлалась для каждаго даннаго отношенія окончательно установившаяся температура и напосилась на чертежъ. Слѣдовательно точка Н даетъ температуру для смѣси, содеркащей 53,5%, паральдегида, иъ 41,7°.

Кривая FfG дасть составъ паровъ иля, что то же самое, составъ первой части по опа, которую дять смъсь обоихъ тълъ. Сатьдовательно, если нужно узнать, каковъ будеть составъ погова смъси, кипищей при 80°, то нужно провести горизолгал сую линно отъ гочки, обозначающей 80°; точка ся пересф-

чения съ FHC даетт составъ жидкости, с съ 1 се оставъ вы Бликциася изънея паровъ,

Кривая DEB пред тавелет в часть конвой затветоваля парадделида пре сминиваным его ст возратающими количествами услосил альдегида. Каки всег та тогка замерзаг и чистью вещества (паратытелную и вубль посижается при прибавленія посторонияго тіла (ацетальдегида).

То же самое им во ока ать о см! ях и волих тіл при отсутстви вт пих каталиваторовь. Но ести каталиваторі введент, то картина совершенто м! петси Тогда оказывает я, что при кал ыт температурі мясь щ гро пробрітает опроділенняй со тапь, при чем в бетразінчно, я хотимі дв мы из в числа о вещества най изт какой уголю см! и баждой температурі, відовательно, созтвіт пеует опреділенное со тоя не равнові і меж, у коломі веществами Кривая К. И. пре ставлянт є собою тратиче кое плабляжени то о разлові см. Она пересплат я см. криною гочек в кипівы при 417 сточкі П. Это экз піт, что якбал сміть обомув веществь, награваеми сь катализаторомі, приметь температуру 417. При помъсмісь состоить на в 53,5° па калі паторомі, приметь температуру 417. При помъсмісь состоить на в 53,5° па калі перима в біб зо, апета підстида Созтві темуви я мой температурі пары созерянть сточка Із 97,5 / ацеталіденца длісь мы ян цим в объяснение того тавно извістівно факта, что при перего вкі параладенна съ небольним в количеством в сірной ви лоты мы голумаемь почти чистый ацета. І-дегидъ.

Кривая равновасія пере акается въточка I сь кривою затвертівался точка E соотват твуєть температура 6,8° и содержавно  $\sim$  1 паральденда. Слідовательно, любая смась въ присутствии катализатора бутеть затвердівать при 0,8°, при

чемъ выдъляется чилый паральденидь. И оба чистыя вещества будуть давать тѣ же отношения вы присутствия даловь кислоты. Только что объясие сными отношенами дамо уже пользовались на практивал при присотовления паральденида

Существуеть еще другое соединение, метальдегидь С<sub>в</sub>Н<sub>12</sub>О<sub>в</sub>, кристаллическое и тоже полимерное съ уксуснымъ альдегидомъ, такъ какъ оно при нагрѣвания свова превращается въ обыкновенный альдегить, для обоихъ полимеровъ невавъстны альдегидныя реакціи, папримъръ они не осмоляются ідлямы щелозами. Въроятно, паральдегидъ и метальдегидъ—стереоизомеры,

#### Кетоны.

119. Общія свойства кетоновъ уже были описаны Первый члень этого ряда не можеть имъть меньше гремъ атомовь углерода. Общая формула кетоновъ R-CO-R'.

Оныть показаль, что расщеннене молекуты встова при окисления всегда происходить по мізсту карбовильной гранны (107), т. е. окисление происходить на томъ же мість, тдь уже стоять вистородь (49). Все-тави распренление можеть произонти въздахуь различныхъ містахъ:

#### R- CO-R' HAH R CO-R'.

т п

Напримъръ, изъ метилнонильстова ( $H_{\gamma}$  СО С. $H_{\rho}$  можно получить муравьниую СНО и каприновую С $H_{\gamma}$ О, кислоты, или уксусную С $H_{\gamma}$ О, и пеларгоновую ( $H_{\alpha}$ О), (мотря по тому, произойдеть ли расщешление по I или II липи, т. е. останется ли связаннымы съ услеродомъ карбонильной группы радикаль R или R'. Въ дъиствительности обисление всегда идетъ такъ, что расщешление происходить въ оболуъ м  $\hbar$  стахъ, такъ что вообще при этомъ получаются четыре кислоты. Но изъ нихъ двъ могутъ быть одинаковы: такъ, напримъръ, при обледении метилэти і кетона СП (О С.Н. расщешление по одному мъсту даетъ уксусную кислоту и уксусную же, а по другому мъсту муравьниую и проионовую. Въ большинствъ случаевъ расцепление по одному мъсту все-таки преобладаетъ – главнымъ образомъ оно идетъ тамъ, гдъ съ карбопиломъ связанъ меньший углеводородный радикалъ Стъдовательно окисление кетоновъ является средствомъ для (предъления мѣстонахождения карбонильной группы.

Кетоны отличаются отъ альдегидовь по своему отношенно въ аммаку, что точно изумено относительно перваго члена этого ряда, ацетсна. Кетоны образують съ аммакомъ сложныя соединения к е т о в а м и и ы, выдъляя при этомъ частицу воды: д га це т о а л м и и ь  $C(H_1NO)$  получается изъ  $2C_1H_2O + NH_1 + H_2O)$ , тр га це т о и а м и и ъ  $C(H_2NO)$  (получается изъ  $3C_3H_6O + NH_3 + 2H_2O)$  и т. д.

Кетоны не нолимеризуются, зато легко конденсируются,

#### Ацетонъ, СН. СО-СН, .

120 Обыкновенно ацетовь получается изъ сырого древеснаго спирта (46) или сухой переговкой уксусновистато кальція. Это -безцийтная жидкость съ своеобразнымъ запахомъ: точка кинтиня 56,3°, плавлення 93,9° удбльный ийсь при 0° 0812 Ацетовъ прекрасный растворитель многихь органическихъ соединеній и смішивается съ водою во всіхъ отношенихъ. Ори возстановлени его получается изопропиловый спиртъ. Оксимь его твердь и кристалличень плавится при 60°

Важ ос ві тервилі средство, стінфонал в гриміни мый какт снотворног, ун отопляєт я изважетома зільющима образмі ацегом выприсуствия Съявой ва тот в соли мета су тизмеркантични, выділяя воду

$$cCH_{s_{1}}CO+2HSC_{2}H_{s_{2}}=CH_{s_{1}}C(sC_{2}H_{s_{2}})+H_{2}O$$
 in calculation in equation

1 ря оки лен в марганнови теки дви канемъ на атома стры этого сое опчены двоги цит принцы 80, сатновате вод подгучения

CH, .C SO.C.H. ..

ице о причиналический статилский развинети и стани, или суптомаль Отгариталический в Сеоцвітаму признака и плохо распотима въ колодной водь. Токка плавленія 126°.

#### Тіоальдегиды и тіокетоны.

121. Подъ этими названиями понимають алдегизы и кетопы кистороть которых в чамущеть строй. Ттоан тальдегидь не извъстень, а извъстно линь его полимертав торма, гразтова детальде и дъ С<sub>6</sub>Н<sub>22</sub>5, его получають, пролучаю въ алаги и въ съроворате въ при читивни солнаей ки лоты При окислелни е о получает и тристифовъ (67) при чему каждай атоку 5 превращаети въ 50.

Ацегонь, вовее не об адающій склиност ю къ полимеризаціи прі обр $^{4}$  гасть се въ очень большой менени при зам'ящения своего кислорода строю, что происходить совершенно аналогичным в альте илу путежь. Получается гримповистом в  $C_{8}H_{18}S_{5}$ .

## Ненасыщенные (непредъльные) углеводороды.

#### I. Этиленовые углеводороды или олефины С.Н...

#### Способы образованія.

- **122.** Этиленовые углеводороды получаются. 1) при сухой перегоних многихъ сложныхъ углеродистыхъ соединений. Этимъ объясняется присутствіе ихъ въ свътильномъ газѣ  $(4-5^{\circ})$ 
  - Отщепленіемъ воды отъ спиртовъ ('"Н<sub>25+2</sub>0;

Этого можно достигнуть иногда простымъ нагряваніемъ (третичные спирты), но по большей части нагряваниемъ съ водоотнимающими веще-

ствами, напр., крѣпкой сърной кислотой, безводнымъ хлористымъ цинкомъ и т. д. Вторичные и третичные спирты теряють воду легче первичныхъ.

 Отнятиемъ хлористато водорода отъ галондопроизводныхъ предъльныхъ углеводородовъ, особенно отъ јодистыхъ. Это производится нагрѣваниемъ галондопроизводныхъ съ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали;

$$C_nH_{2n+1}J+KOC_2H$$
,= $C_nH_{2n}+KJ+C_2H$ ,OH.

Вместе съ темъ при этомъ получаются и эфиры (62):

$$C_nH_{2n+1}J+KOC_1H_5+C_nH_{2n+1}OC_2H_5+KJ$$

Ить этихь двухъ реакцій преобладающее шаменю имветь первая реакція, ести берется годисто с производное, особенно легко непасыщенные углеводороды получаются изь взоричных в претичных в юдопроизводныхъ.

Обзоръ этпленных в углеводородовъ

Назва ф	Формула.	Точка кинтел	Пзаваніе	формула.	Гочка
Plintent.	(211,	145	Corner en	C,II,	99
Просмаесь	C <sub>a</sub> H <sub>e</sub>		ORTHUGE	C <sub>B</sub> H <sub>B</sub>	124
BUTBLES, I.	C,Ha	Å	Нопилен в	C <sub>e</sub> H <sub>e</sub>	153
п-Амиленъ	C <sub>s</sub> H <sub>1</sub>	+ 35	Децилень	( 10Hzo	172
1 ексилены	C <sub>e</sub> H <sub>12</sub>	u8	3 commet t	$C_{zz}H_{zz}$	105

Какъ видно отсюда, названія членовъ этого ряда получаются изъ названій соотвътствующихъ насыщенныхъ (предъльныхъ) углеводородовъзамъною окончанія "анъ" на "иленъ". Углеводороды этого ряда носять общее назваше о лефиновъ или этиленовыхъ углеводородовъ.

Для указанія м'ястопахожденія двойной связи этиленовые углеводороды часто обозначаются какъ зам'ященные этилены, наприм'яръ. СП<sub>1</sub> СП : СП СП называется симметричнымъ диметил*э*тилепомъ, а (СП<sub>1</sub>)<sub>2</sub> С : СП<sub>2</sub> асиметричнымъ диметил*э*тиленомъ

#### Свойства олефиновъ.

123. При первомъ в илядѣ ил вышеприведенную таблицу видно, что визше члены этого гомологическаго ряда тазы, они мало растворимы въ водѣ. Средне члены жидки и высшіе- твердыя тѣла. Они не растворяются въ водѣ, но растворяются въ спиртѣ и эфирѣ. Удѣльный вѣсъ (при точкѣ плавлешя) у низшихъ членовъ 0,63 и возрастаетъ съ увеличенемъ числа углеродныхъ атомовъ почти до 0,79.

Изъ химическихъ свойствъ на первый планъ выступаетъ ихъ способность къ реакціямъ присоединенія: поэтому олефины и называются и снасыщенвыми углеводородами. Среди гвлъ, легко присоединяющихся въ олефинамъ (какъ и вообще въ веществамъ съ двойной связью), первое мъсто занимають галонды, въ особенности бромъ это присоединение брома служить реактивомъ на двойную связь. Именно, если вещество, содержащее двойную связь, ваболтать съ бромной водой, то постъдияя обездавчивается Другой способъ и с пытанія на двойную связь, найденный Байеромъ, состоить во взбалтываный испытуемаю вещества съ марганцовистокислымъ каліемъ и умекислымъ натриемь При наличности въ испытуемомъ вещества много-кратной связи фиолетовое окраниванье очень быстро исчезаеть и выдъляется краснобурый осадокъ пидрата перекиси марганца. Для твлъ врода альдегидовъ, которые и при отгутствия двойной связи дають эту реакцию, она комечно не можеть примъняться съ указанной цълью, поэтому она примъняется только къ пъламъ, не принадлежащимъ къ указанному разряду съль, напримъръ, непредъльнымъ кислотамъ, углеводородамъ и т. д.

Изь газондоводородных кислогь особенно легко присоединяется іодистовородная, при этомъ получаются газопроцюв водныя предъльныхъ углеводородовъ.

Крѣнкая сѣрная кислота (пногда приходится примѣнять дымящую ся) присоединяется съ образованиемъ «фировъ сѣрной кислоты. Замѣчено, что какъ при этомъ присоединении, такъ и при присоединении галоидоводовъ кислотный остатокъ присоединяется къ тому атому углереда съ двояной связью, когорый соединенъ съ меньшимъ числомъ атомовъ водорода Такъ, папримѣръ, при обработъ сървои кислотой или годово-

это явление можно форму (провать и такъ) при орисоединения замъчается тепденцая къз везимение мисла метильныхъ гранив нь частиць

Кром'в того можеть присоединяты в хлорноватистая кислота, СГОН, при чемъ образуются галопили црины двуатомных ь спиртовъ

$$CH = CH_2 + CIOH = CH_2CI \cdot CH_2OH.$$

124. Одефины могуть при осцинать самихь себя, т. с. можеть пропсходить конденсация ихъ. Эта реалды происходить, напримъръ, у бутилена и амилена при дъйстви достаточно разведенной сърной кислоты (этиленъ не конденсируется). Эту конденсацию можно представдять себъ въ следующемъ виде: сначала происходить простое присоединение серной кислоты, а затемъ образовавшися эфиръ серной кислоты действуетъ на вторую частицу олефина:

Простипни члень этого ряда, метиленъ СН<sub>2</sub>, до сихъ поръ не удалось выдълить въ свободномъ состояни. Можду прочимъ были сдъланы попытки подучить его изъ удористато метила отщеплененъ НСІ. Но при этомъ вубато метилена получался этиленъ, т. с. двъ группы СН<sub>2</sub> соедивялись въ одну молекулу.

#### Этиленъ.

125. Этоть газь подучается обыкновенно нагрѣваніемь смѣси этиловаго спирта съ еѣрной кислотой. Сначада подучается этилосѣрная кислота (60) которая при дальнъйшемъ пагрѣваніи расщепляется на этиленъ и сѣрную кислоту:

$$C_3H_5SO_4H = C_9H_4 + H_5SO_4$$

Тогда какъ при образования эфира температурѣ не длють подыматься выше 140° и послѣдовательно гразивають новым порции спирта, "Всь температуру повышають безь введены новых порций алкоголя. Болѣе высокое нагрѣвание отчасти производить обгуливание, въ результатѣ чего происходить выдъление SO<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>, отъ которыхъ этилень отмывается слаоымъ растворомь Бакаго кали

Болье инспый продукть получають, выставляя этиловый спирть капать на фосформую кистоту, награтую до 200 и повышая затьмы температуру до 220°. Можно также получить этилень при дайстви на бромистын этилень С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub>Ве<sub>1</sub> цинкомы покрытымы слоемы меди, который легко отинмаеть два атома брома. Этилень обдадаеть особеннымы, слегка сладковатымы спахомы и торить свытящимся пламенемы При проимскани черов эромы оны тегко образуеть бромистый этилены. Вы воды и сищргы растворимы мало, легко соединяется при 170 съ сърной кислотой, образуя этилосърную кислоту.

Замъчательно наблюдение ('абатье что смъсь водорода и этилена при пропускании надъ порописомъ никкеля при 300° цъдикомъ превращается въ этапъ.

#### Амилены.

126. Смѣсь различных в вомерных в ампленовъ, содержащам обыкновенно и пентанъ, технически получается нагрѣваниемъ сикуппато масла (47) съ хлористымъ цинкомъ.

Пломерные амилены от дъляются другь от друга двумя способами, примънимыми и при другихъ случаяхъ изомерни. Одвиъ изъ нихъ оспованъ на томъ, что иткоторые изомеры при' инжой температурѣ раство ряются въ смъси равныхъ объемовъ воды и концентрированной сфрион кислоты образуя амилосърямо кислоту, а други иттъ. Но при такон обработкъ часть амиленовъ переходить въ продукты кондеисация сд ја милен в, тртамите и в) Другой способъ основывается на томъ, что различные изомеры съ различной быстротом присоедиилють тодистый водородъ.

#### О природь двойной связи углерода.

127. Выше мы топускали, что въ одефиналь существуеть двойная связь углеродныхъ атомовъ. Но это чисто произвольное допущение. Относительно связи углеродныхъ атомовъ въ непредальныхъ углеводородахъ можно исходить изъ различныхъ допущений, изъ которыхъ приходится сдѣлать выборъ:

Возможны слъдующія объясненія:

1. Допущение, что существують двух-или трехвалентные углеродные атомы: напримърь, вы соединени (Д

- Допущение свободныхъ единицъ сродства, при чемъ и тутъ можно различать два случая;
- а) Ніконовко свободныхъ единидъ сродства у одного и того же атома углерода, наприм'ъръ у  $\mathrm{C_9H_6}$ :

 б) Свободныя единицы сродства у различныхъ углеродныхъ атомовъ;

 $\mathrm{CH}_2 \cdot \mathrm{CH} \cdot \mathrm{CH}_1$ 

- 3. Двойная связь между атомами углерода: СН<sub>2</sub>-СН=СН<sub>4</sub>.
- 4. Кольцеобразная связы:

Какъ мы видъли, всф непасыщенныя соединенія облудають сі ствомъ легко переходить въ насыщенныя соединенія, присоедиляя атомуили группы атомовъ. Если из събовать, какле продукть, присоединенія при втомъ образуются и какимъ образомъ получаются ненасыщенныя соединенія при отщепленія отъ насыщенныхъ уклеводороловъ галондоводорода, то мы будемъ въ состоянія сдътать выборъ изъ приведенныхъ четырехъ предположеній,

При этомъ мы должны замізнік, что для резуплата присоедіненія совершенно безразлично примемъ ли мы углеродный атомъ двувалеятнымъ или допустимъ существование у пето двухъ свободныхъ единаць сродства. Все равно, папримъръ, примемъ ли мъ строене продила е на

 $\operatorname{CH}_i \overset{\operatorname{H}}{\leftarrow} \operatorname{CH}$  или  $\operatorname{CH}_i \operatorname{C} \operatorname{CH}$  въ обоихъ случаяхъ при присоедниеніи бро-

ма подучается то же самое исицество СП, СВг, СП, Точно такъ же допущение грехва иситилго углеродилго атома вететь кългому же продукту присоединения, что и допущение свободных в единиць сродства у различвыхъ

атомовъ углерода. СИ — СИ, съ двуми грехватентными атомами углерода и СИ, СИ, съ свободными единицами сродства оба даютъ при призос-

динени брома (H.Br. CH Br. Поэтому при обсуждены возможныхъ случаевъ 1-й и 2-й совпадають.

Затъмъ тегко показать, что въ неласыщенныхъ соединенияхъ прысоединение происходить не у одного только угтероднаго атома. Если бы это было такъ, то продугтъ присоединения этилена, удористый этиленъ  $\mathbf{C_2H_3Cl_2}$ , толженъ быль бы имъть структурную формулу ( $\mathbf{H_1}$  CHC $\mathbf{I_2}$ , и самому этилену пужно было бы принисать формулу СП $_1$  СН,

Вмаста съ тімъ хлористый этилень биль бы тождествень съ продуктомь дійстви РСІ, на альценца СП, СПО, накъ какъ замъщенемь нь постъднемъ атома вислорода двумя атомами хлора мы получаемъ соединене СП, СПСІ, Но продукть присоединения хлора въ этилеру (хлористый этилену) обличается отъ получениято изывлюденца соединени СД(С), (хлористый этилидень), бозво такъ же хлористый втилидень), бозво такъ же хлористый втилидень), бозво такъ же хлористый и прэмилень СПСІ, додуменьи дригодиневаемь хлора къ гропинену, отпичается отъ предукла для свия РСГ ил висле СПССІ, СП, (хлористый прополандень) СПССЬ возменье, для этилена не подуюдать ни формалидень). СПССЬ возменье, для этилена не подуюдать ни формалидень). СПССЬ возменье, для этилена не подуюдать ни формалидень).

мула СИ СН, ни СП, СИ, а для пропитена исприлодна ни одна изъ че-

тырехь формуль,  $\mathbf{cH}_{1}$ С $\mathbf{CH}_{3}$ С $\mathbf{CH}_{2}$ С $\mathbf{CH}_{3}$ С $\mathbf{CH}_{4}$ С $\mathbf{CH}_{4}$ С $\mathbf{CH}_{4}$ С $\mathbf{CH}_{5}$ С

Савдующій шать въ понимани структуры ненасыщенныхъ соединепій мы сділаємъ при раземотрівни слівдующихъ фактовъ

Изъ пормальнато годистато пропила СП, СП, СП, СП, отщеплениемъ іодоводорода можно получить пропиленъ. Но то же самое соединеше получается и при отщеплении годистато водорода отъ годистато изопропила СП, СПЛ СП, Отсюда саъдуеть, что пропитевъ не можетъ имътъ фор-

мулы строенія ін СП, СП, СП, ін  $\stackrel{CH}{\nearrow}$  , по для него остаются возможення С $H_2$  – С $H_2$ 

ными только три слъдующия: СН, СН СН<sub>2</sub>, СН, СН СП<sub>2</sub> или СП, СН—СН<sub>2</sub>.

Точно такъ же и изобутиленъ С<sub>4</sub>Н, получается при отщепленій іодистаго водорода какъ отъ і одиста го изобутила (СН<sub>4</sub>)<sub>2</sub>С ИСН<sub>2</sub>Ј также и отъ і одиста го тримстил карбинола (СН<sub>4</sub>)<sub>2</sub>С Ј СН<sub>2</sub> Н<sup>4</sup>. Отсюда слъдуеть, что изобутиленъ можетъ быть выражень только одною изъ слъдующихъ формулъ: (СН<sub>4</sub>)<sub>2</sub>С (СН<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (СН<sub>4</sub>)<sub>4</sub>С (СН

Иль обоихъ этихъ примвровъ видио, что при отщепленти галондоводорода отъ галондопроизводнаго насыщеннаго углеводорода галондъ и водородъ могутъ быть отняты отъ двухъ углеродныхъ агомовъ, связанныхъ непосредственно другъ съ другомъ.

Следующіе примеры полежть ближу это общее правило

Допустимъ, что отъ іодистаго пентила  $C_2H_5$  СН СН $_2$ Ј отиять іодистый модородъ; на основанія вышеприведеннаго правила получающійся при эгомъ ами те и ъ С $_2$ Н $_3$  имбеть строеніе  $C_2$ Н $_5$  С СН $_4$ . Оно и на самомъ дѣлѣ такъ, ибо, есла къ этому амилену снова присоединить ПЛ, то получится уже не юдистый пентилъ, изъ котораго мы исходили, ио годопрои водное  $C_2$ Н $_5$  СЛ СН $_6$  что можно доказать, замѣщая Л гидрокельомъ ОН и сравнивая полученный третичный алкоголь съ имѣющимъ такую же формулу третичнымъ алкоголемъ, который можетъ быть въ свою очередь полученъ снитезомъ, указаннымъ въ и. 111.

То же самое имъло мъсто и для другого іодистаго пентила (СН), СП (П, СП, С), отняте НЈ длеть СП ; присоединеніе НЈ къ этому продукту даеть іодистый вентиль (СН )СН, СНЈ СН, строеніе котораго можеть быть доказано превращенимь въ а гоголь, который, судя по его окисленно въ кетонъ, долженъ быть вторичилиъ алкоголемъ.

Затімь на лідованівни. В утлерова докільно, что отщентенія галондоводорода не прои ходить в то залондь и здородь і чмогуть отділяться оть двухь непосредственно свизанемую между зобою агомомы угтерода. Онь исходить при этомы нав наобутилена залонду ССН2, ко которому были при осдинены два атома брома залоначальной СП, 2 СП, Вс. Ко да оне оть тего забромислаго соединеныя отниль НВс, то получиться залоначаються вородинення и на по его реакцін окисленія, при чемъ получается ацетопъ:

 $(CH_s)_s$ -C: $OHBr \rightarrow (CH_s)_s$ :CO.

Оть этого Сроинстато бутилена (СН<sub>3</sub>); ССНВт инкакь не удалось отнять еще разь ИВт. И въ самочь дтв это соединение не имбеть водорода у атома угнерода, соегдине съ тъмъ угнеродомъ, гл. присоединенъ Вт.

- 128. Изъ всего вышесказаннаго мы можемъ вывести заключене, что для непасыщенныхъ углеродныхъ цѣпей возможны только три формулы строенія: 1) двѣ свободныхъ единицы сродства у двухъ непосредственно связанныхъ между собою углеродныхъ атомовъ: R - CH - CH - R';
- 2) трехвалентные углеродные атомы, непосредственно связанные между по по по собою: R ('H ('H-R': 3) двойная связь между двумя углеродными атомами: R—CH—CH—R'.

По следующимъ причинамъ двойной связи должно быть отдано преимущество. При допущении существования трехвалентныхъ атомовъ углерода и атомовъ углерода съ свободными единицами сродства прежде всего является страннымъ, что эти атомы могуть быть связаны не виаче, какъ непосредственно другь съ другомъ, такъ какъ трудно понять, ночему свободных единицы гродства не могуть существовать у углеродныхъ атомовъ, стоящихъ далеко другь отъ друга: также неполятно, почему должны стоять рядомъ трехвалентные углеродные атомы. Во-вторыхъ, опытъ показываеть, что изть ненасыщенныхь соединений, въ которыхъ можно было бы допустить печетное число свободныхъ свялей или трехвалентныхъ углеродныхъ атомовъ, За насыщенными углеводородами С. Невъд по содержанно водорода сабдують С"Н2., С"Н2., 2 и т. д. Углеводородовь С. Навал С. Напа в т. д., въ которыхъ можно было бы допустить существование одного или тремъ свободнымъ единицъ сродства или тремвалентныхъ углеродныхъ атомовъ не существуеть попытки выделить метилъ СН, или этиль С<sub>г</sub>Н<sub>5</sub> и т. д. были совершенно неудачны. И здёсь нельзя не видъть оснований, говорящихъ противъ допущения свободныхъ единицъ сродства или трехвалентныхъ углеродныхъ атомовъ. При допущения двояной связи оба факта получлють совершенно естественное объясненіе, такъ какъ тогда отщепленіе галом околорода должно происходить у сосѣднихъ атомовъ угтерода, непосмотвенно связдникъъ между собою; и конечно тогда неключаются сое облиня типа С.Н., . Слѣдовательно, изъвесвозможныхъ допущен и сдѣл сляхъ въ п. 127, голько допущене двойной связи даетъ возможность у сель наблюдаемые факты. Поэтому нужно принять двойную связь.

Раза мы със члись допустить сущестрование свободных в едисъць сродства вы уклеродных в ЦЕНАХЫ, совершени индлогично мы должны въключить, что и у другихъ много ратно свъеминых в комонь са ють нь интричихы, кись родь вы альде ы укле и кетонахы также не можеть быть, допущего суще пование свобод у с связен.

129. Допущей многократ туб связой чаталкивачега на одно струднение вы виды си собности то реакцимы присосдинены, общей для встуб этихы тыль. Уже много разу указывалесь ал то, что связи между атомами угл рода трудно разрачлются (40), дреб же мл видимы, что двойная углеродная связы летко ублачожается при присоединении и переходить вы престую. Но еще ули толя ядее открытие что при окислевии тыла, вубые лето двойную связы, у теродная прибу а зрывается какты разы на убеть люз связи. Что касал и последнято пушкта, то ему найдено удовлетворите выное объяснение. Иуля од во многихы случаяхы удалось токазать, что при окислении тыль сторойной углеродной цени на убеть двог. Услан происходить не прямо, а сначала образуется продукты присости ная, при чемы получаются двё групны ОН:

Этоть промежуючный продукть во многихь случавую утолось выдыять.

із ні тодько окисленіе по данному въ и. 49 общему правиту дійствусть датине на томъ же мість, іть опо уже изчатось, то распаделе углеродной цібий должно произонти по місту двойной связи. Слідовательно, вужно навти сиде только объяснение деткости режидий присоединення. Для поъясиснія этого нужно пеходить изъ извіллавать представ еда о томь, какъ осущенняется сьясь двууь ятомень.

Іливи у сродства иллю разоматривать какъ притяленле, оказываемос однимь втомомъ на пратой. Ел и атомъ имбеть болле одной единицы сродства, то приходитя (опустить что притяжения оказываемыя имъ но разришмъ или разовиямъ, кондет даруются на опредътетныхъ точкахъ его поверхности, приолизительно такъ в какъ притяжение, оказыва емое магнитомъ, концентрируется на его осопхъ полосахъ. Если атомъ уклерода четырехвалентенъ, то на его поверхность долкны существовать четыре такихъ точки, "полко са", лежащы по угла правильнаго тетраврда (53). При простой связи два кольоса различныхъ углеродныхъ атомовъ вельдетие обоющило притажения должны стремиться сталь возможно ближе другъ въ другу.

Байсръ допускаеть, что сцинцы сродства полосы способны исредвилься по поверхлости углероднаго атома. Вслъдствие этоло церс цвижения получется изкоторое "папряженте", стремящееся прилели единиды сродства въ ихъ первожачальное положение, Если, папрымъръ, простан связь между двумя атомами углерода переходить въ двоичую, то изправления единицъ сродства должны лешаталь сильное перемъщение

По пучающееся при этомъ напряжение обусловливаеть непрочность двойной связи Дальше будеть показано, что при помощи "месрии напряжения". В айтер а можно объяснить многия валимя явления.

Вышеприведенные выводы показывають, что двойная связь понимается просто какъ удвоенная простая, что ближе ве-го выражается названіемъ "двойная связь".

#### II. Полиметиленовыя соединенія С<sub>а</sub>Н<sub>2а</sub>,

#### (Циклическіе параффины).

130. Существуеть рядь углеводородовъ, взомерныхъ съ одефинами С<sub>п</sub>И<sub>гн</sub>, отдичающихся отъ последнихъ голько тъмъ, что они не обладаютъ (или по крайней мѣрѣ въ очень слабой степени) способностью къ реакціямъ присоедимення. По большей части это очень устойчивыя соединения; нентаметиленъ (' И<sub>гс</sub>, напрямѣръ, походитъ по своимъ свойствамъ на м-пентантъ (' И<sub>гг</sub>; реакціи ихъ полученія мы изучнить поздиѣе (270—272); онь вынуждають допустить въ этихъ соединенияхъ кольцеобразно замклутую цѣнь углеродныхъ атомовъ.

# 

131. Для атихъ соединений, содержащихъ водорода на четыре атома меньше, чъмъ нараффины, возможны различныя структурныя формулы. Прежде всего утлеводороды могутъ имѣтъ эмпирическую формулу  $C_n H_{2n-2}$  тогда, когда въ ихъ частицѣ существуютъ двѣ двойныхъ связи, напр.:

Затвуъ тіла съ такъ называемой тройной связью вифють тогь же эмпираческій составь напримірт:

$$CH_3 \cdot C \equiv CH$$
.

Причисы на основани готерыхъ принимаютъ тройную сви ь вибсто свободныхъ единицъ (родства, тт же самыя, что были уже приведены въ и 128 противъ (уществования свободныхъ единицъ сродства у одефиновъ.

#### А Углеводороды съ тройной связью

#### Номенклатура.

132. Первый чтенъ С 11 ва завлется ад ств геном в кторой С И, аллиленом в конце чтена обозвачаются по бетыви части какъ замищенные истисены, нагрямбръ этилацетилсив. С И., бутил адетилевъ С «Ии и т. д.

#### Образованіе.

- 1. При сухой перегович сложных соединений отсюда существованіе ацетилена въ світильномъ газів.
- 2. Иотерен двухъ частиць талопцоводорстовь и съ соединев й  $C_n\Pi_{x_1}X_2$  (X галовдь , долучаемыхъ присоединемъ галопцовъ къ одефинамъ:

$$CH_{Br}-CH_{Br}-2HBr = CH_{-CH}$$
.

Легче всего эта реакция идеть при пагртвания съ спиртовымъ калв

Приссединение талонда и послідующее отщенление залондоводогода представляеть собою збици способы встучения непасыщенных в соединения. Допустимы, что исходями матеріать С.Н., "Для твимь брома отсюда получается С.Н., Вт. Нагрівамие со спертовамы кали дость С.Н., присоединение брома. С.П. Вт. и опцельное 21сВт. дасть С.Н., ..., Къ атому соединенно спова можно просседнить бромы и г. д.

З Откитемъ 2ИС, иль сое янен и С"Н "СТ, полущаемыхъ дъйствіемъ РСІ, на альдегиды и кетоны:

$$CH_{s} \cdot CHCl_{2} - 2HCl = CH = CH,$$
 $CH_{s} \cdot CCl_{s} \cdot CH_{s} - 2HCl = CH_{s} \cdot C = CH,$ 

Выто чтики случи выкотольно в однесте во в раренет иг вы X 2 сполось что отнесть не сторы водусть честь ретерать в изоме, выв ню такъ, что получатея двойных связи, наприжфък

$$CH_{s}$$
- $CCI_{s}$ - $CH_{s}$ - $CHCI$  =  $CH_{s}$ - $CCI$ - $CH_{s}$ 

или

#### CH, CHBr CHBr CH, - 2HBr - CH = CH CH=CH,

Но синть показаль, что то о те (пваетт Рішить, какая форму за подходитт кі по счет пачет преченять чежно то эко из в глазен зачення их с фотигляхь протуктовь при ези о с а также гри изучети зарагтерных з реакцій соединеній, сперавщихъ вт сесф группу — (Н в. иже

Ніветорые изъ упеводородовь, попучаемыхь по вышеуказанному способу, продвіяють очень своеобразное отисшеність амміачнымь растворымь полухлеристой увди или серебра, по которому опы детко и рівзко могуть распознаваться і дли пропустить ацетиленным гать вы тапо растворы, то выдынются очень объемистыя упесы, перастворимы і вы вменячных растворахь и вы воді. При этомы путемы аміны водорода получаются металлюорганическы вірывултыя состиненя, сосциення убди желтыя или красныя, серебра більня і акть и самы ацетить в, тапая же соединення сы металлами всегда дають тіз изы высимую гомологоль, которые получены изы тіху двугатов попува водныхь, которые получаются вы свою очерь да изы альденцовы. Въ вихь, но тособу ихы образованія, существуєть группа—СН:

$$\mathsf{CH}_{m+1}(\mathsf{H},\mathsf{CH}) \to \mathsf{CH}_{m+1}(\mathsf{H},\mathsf{CH}) \to \mathsf{CH}_{m+1}(\mathsf{CH})$$

Отсю до видно что свойство давать мета глическта соединентя связано сътруппой (Н. водородь укажинов труппы способент замъщаться металлами. Съ этимъ представленень сегдрестен и то обстоятельство, что только взъ такизъ двугалонд производных которыя получевы изъ мети въ кетоновъ замълою О вязъя жиония. Съ получактея углеге од дъв, стессенье дават мета с ичетя составания.

Тогда какт тъ углеводороды, когорые полуте (з андлогичнымъ путемъ изъ другихъ кетоновъ, не даотъ ссединевли съ металами)

(,|| ('O) (,|| 
$$\rightarrow$$
 (,|| ((), c'H, tH  $\rightarrow$  (,|| C) (()H), ne gaets металлич.

Изомерные углеводороды са двумы двойными свызями также металлическихъ соединеній не дають.

Разведенной солоной кистотой углеводороды веко могуть быть выдулены изы мета лических к соединения къ звобозному, состояния. Гъмъ самымь мы получаемъ слособъ нелучать углекодороды с И. площие металлическия соединения въ чистомъ состояния, в изодировать ихъ изъ смъси съ другими газами.

Уплеко (орозы этого ряда могуть присое экать четыре атомы талондовъе или дий частиды талондовородом. Поть дінстыемы ртутлых ь солей они присседнияютя также частиду воды и дають альдетиды или кетоны, напр.:  $CH = CH + H_0O = CH_3 \cdot CHO$ 

При этомъ сначала образуются сложных ртутных ссединения Если, напримъръ, пропускать аллиленъ С.И., въ растворъ судемы (HgCl.), то

образуется осадив состава «HgCl 3 HgC 20 H<sub>c</sub>, который при разложения соляной кислотой даеть ацетонъ.

Углеводарода этого ряда могуть конценсироваться. Часто конденсируются туп мулулы, паср вистатель СН въ бензота СН, диметилациетическ СД въ тексаметилбенизъ СН, Узъдетичека концепсация вызывается влаз Гългемъ, у его томого овъ създов вистотом.

Захлявленняе измыське угры цородив СП содержащихъ группу СП, проз ужить при и прывалии ихы съ закогольнымъ нади въздивании укъ прубаху со высоко с температуры. При этомы происходить передвижение тройной связи:

t [] t t [] tetl t [] tetl t t.f [] Illourablethere.

Ввроятно это явлене полоител на присоединении съ посатдующимъ отщендениень на другомъ мъсть это передвижене въ разсматриваем мъ саммав догальнается тъмъ, что пропила целплен в даетъ металичоски соединения, а получаемое изъ него изгръващемъ съ спиртовымъ вали тъго изтъ. Это и вучение изъ него тъло при окислени даетъ пропоновамо и уксусную кистоты. Гъмъ самымъ опредъляется положено тройной связи, потому что в пъдстве тѣхъ же причинъ, что и въ случаѣ съ дволяен связью (129) углероднам цѣпъ распадается при олислени по мѣсту многократной сюззи Нозтому тѣту должьа быть принисана вышесприведенная формула этиметилацетитена.

## Ацетиленъ, С.Н.

133 Ацетилель безаватный язовитый сала съ отвратите разлив запахомъ, зовольно хорошо растворимым въ водь, при 18 и 83 атмосферахъ давлени обращающием въ жаздость. Онъ можеть быть получень
синтетически, если вольтову дугу, полученную между утстыными электродами, помфетить въ атмосферу волорода. Ири этомъ получается изкоторов
количество метава и слъды этана При помощи аммачнаго раствора мѣди могуть быть обяаружены инчтожныя количества ацетилена въ смъси
другихъ газовъ; при этомъ объязуется врасный осадокъ застилениетой
мѣди: этом реак дея можно зоказать, что ацетилень получается при пеполномъ сторавни многихъ углевозородистыхъ соединени какъ эфиръ, метанъ, спиртъ и т. у поэтому онь нахозится и въ свътизвомъ газъ.
Техипчески онь получается разложениемъ к а р б и з а к а л ь ц з б . С а водою.

(амь кальциі-карбидь получается при сплавлении негашеной извести (CaO) съ углемь въ электрической печи. Получающийся при двйствій угли на CaO кальцій соединиется при высокой температур'я печи съ углемъ въ вышеназванное соединене. Въ чистомъ вид'я карбидъ кальція имфеть більні цвіть, но по большей части онъ загрязненъ примъсями.

Анстилень велідствіе дешевизны и простоты его подучени примілется для освіщеня, такъ какъ онь (при вытекани изъ узкаго отвертна) горить бількъ, яркиніти ции и, гекоплиции в пламенень, по общираюе примілеле его какъ о вітительна о матерала, пре станалетъ пікоторыя затруднення. Оклюбравуєть съ мільк варыватую ацетилетитую ийдь почему мідь и не можеть унотреблить и для анпаратова предпалначенных в для добівання его, съ водуховь ось обрадуєть субі, обладов пую страсть и верыватай силой, которан варываєть при сопракъ і пена съ откемь. Ли верыватай силой, которан варываєть при сопракъ і пена съ откемь. Ли верыва горадо опастіле верывень світильная отлав. Именно, ацетилень ва то пад термического отзиненю ("Неор., Хим", п. 97) Пост му преділы парана смі ей ацетилена съ воздухомъ лежать пораздо датьше дучь оть арала, чамь ти вітильнаго така Сибсь алегалива съ воздухомъ можета варывать, если ота сътержить оть 3 до 82 го. Ацетилень, потда какъ ти преділь для світильнаго вла лежать межту 5 и 28 го. Ацетилень приміняют закасть ворыва, вапрещено,

Но учасный изъ карыст кальцы ацетыень часто соделжить ясилы с выронод ронод роз и ф сформатаго вогорода отъ перваго ацетиловъ очиндаеть призивания, вы до очи, отъ второ о примыванемъ въ годин лей, очи о иною киелотом ра тюрь сулечы. Важно именно оснобождене отъ РН<sub>3</sub>, такъ закъ опъ обусловливаеть самововгораніе газа.

#### В. Углеводороды съ двумя двойными связями.

134. Теоретически важный у, теводородь этого ряда, и ло и р е и в  $C_6 H_8$  получается сухои перегонкой каз чука вы видь жидкости, кипищей при 37. Велъдстве срединения двухь или ифексыкалу в молеку зь онь легко переходить вът е рп е и ы  $C_4 H_{30}$ ,  $C_{45} H_{34}$  и т.  $\chi$  Копще срированиям солиная кислота превращаеть изоврень въ массу, очень похожую на каучукъ (можеть быть даже то кдественную съ

Вължо очере в диметилалиенъ получает лли укщимъ образомъ. диметил тил отилкај бинолъ  $({
m CH_3})_x$  =  ${
m COH_4CH_3}$  или на наопропилметил карбивол  ${
m CCH_3})_x$  :  ${
m CH_4CH_3}$ 

СПОИ СМ $_1$  соба подучаются то и. 111 горенјащаются въ подсетия гоедивения и отъ получелихъ соединены отоимается. ИЛ. При этомъ получествя триметильтиленъ (СМ $_3$ ) $_2$  С—СМ-СМ $_4$ , такъ какъ, удя по по обу образованы, въ обояхъ тоди гихъ соединенияхъ мы не можем длиустить иного расположения двойсыхъ связей. Гри метильтиленъ при осдивентъ два атома брома, всяъд тые чего получается (СП $_2$ ) $_2$ : СВг —СПВ СП $_4$ . При обработъ въ этого соединентъ алкътольным в кали отнимлютея 2НВг и образует и диметивалаенъ "СП $_4$ ) $_2$ . С=С—С—С $_4$ . Потъ спо объ образования конечно не исключаеть дру ото расположения "войныхъ залей. По кром в сказавънато структура диметилая (ела доказываетсь еще сабдующимъ. 1) три окисления объ даетъ ацетонъ (при утстве , рушна (СМ $_4$ ) $_2$ С), 2) при эбработкъ 50° унымъ растворомъ обрной кислогы переходитъ въ метили одро плажетонъ

 $(CH_3)_2$   $C=C=CH_2+2H_3O=(CH_4)$ , CH(COH),  $CH_3=(CH_3)_2$   $CH(COCH_3)$ , промежуточный продукть (смотр. п. 155).

Если въ органическихъ сое иненияхъ заключается группа C = C - C - C = C + C = C

(со пряженная система Тяле) то оки проявляють своеобразное отношение при присоединен и диххъ одновалентилуъ атомовъ Именно атомы эти прасосдинистся къ 1 и 4 атомамъ углерода, а между 2 и 3 образуется двойная связь:

### Ненасыщенныя предъльныя галоидныя соединенія.

135 Такъ какъ засъщенные угтеротерсты представляють собою предържаю испосференцев вседена то сьотства ергани ссыхг соединени, которыя всести манора сматриаль кать протукты замъщени насыщенных угденотородски спредълюются атмимя или атомными труппами, которых введены въ молефлу на мъсто воторода

до сихъ поры мы рессманаваля тольго тапы соединсв'я, харистерныя ссобсовости которыхъ обуслования, пись присутствемъ въ частиць одной сдинственней сеобей тругны атомевъ 1, кими тругнами были тидровендъ, карбекетат, многогранно сельнивъе угородные атомы и т. д.

Восоще можно ска эта чти эта уарактерная группы при одновременнома существованы въ молскулт вляють дугт на цума. Это можетъ предсольть въ различен степени, така это видие из размотръни различныхъ родовъ галондныхъ соединенти.

Таки и, як соединския С.  $H_{\rm c}=X$  полу двес, присоединеннемъ гажевдеть въ углектор стахъ С.  $L_{\rm c}$  в теслидувания, отщет ленемъ одив й молекулы галовдоводорода, напр.:

$$CH_2 = CH_2 + Br_2 = CH_2Br + CH_2Br;$$
  
 $CH_2Br + CH_2Br + HBr = CH_2 = CHBr.$   
6 pointerial structure 6 pointerial annuals.

Затычь отшетленимь о иси молекулы галенево орода, илу соейнисий, вы готорых в под галовциых затома свя биы св одеимь и гамъ жеатомомъ углерода, напримъръ:

Суди по скоссо́ образования, у этих в сегдина атемъ галонда связывается съ дважты связаннымъ углероднемъ аломомъ сти соединения, каъъ и всобще ссединения годобиато реда оченъ силено отклонянтен по своимъ свойствамъ отъ такихт соединения, галонды колодиль связаны

съ углеродными атомами, вмъющими простую связь, т. с., другими словами, отъ галондопроизводныхъ насъщенныхъ углеводородовъ. Свойства этихъ последвихъ могуть быть вообще выражены тёмь, что они способны къ реакциямъ двойного замъщения сдвойного обмъва. Атомъ галонда можеть быть замъщень ги провешломъ, окса-груниой, каслотнымъ остаткомъ, амидной группой и т. д.

этой способностью къ реакциямъ двойного замъщен; я почти совершение ис обладають ть сосдинентя, гатонцини атомъ которымъ находится у атома мласрода съ дволиой съл сло Съ кдими щегозами опи недають спир та, съ авкогольтами эфира веобга ссти реакция и иста, то вестда отщенлиется галовдовогородь и лом състи млевороды СДН

Однаво естьюдно соединене этам регольнымых, инымых и 3 х гористымы пропилленомы, утористый аллилы, налонды котораю такь же легь вступает вырождии вонного зуубщения, кого и на юнды насыщеннаго тлондолромые ил о оботь утористый аллиль получески дъйствиемы РСТ на соотвітствующей стирть, которий можно прилоговить даннымы ниже способомы (157). Такъ какы отогь слирты, присоединал водородь, даеть и пропиловый алкоголь, то его ги роксильнаь грузля должна стояті у конечнаго пома уптерода, какъ и галонды аллим опцій елмысто для талондо заміжденных в аллила основем комочутолько формула строенія:

 $(H_{\bullet} = (H_{\bullet}, H_{\bullet}, X))$ 

овол сих для строине день блористых строиндения для свои выпроявания произвыть строиня выстроина выпроявания выпроявания выпроявия выпроявили выпроявия выпроявили выстроя выпроявили выпроявили выпроявили выпроявили выпроявили выпроявили выпроявили выпроявили выпроявили выстроя выпроявили выстроя выпроявили выстроя выпроявили выпроявили выстроя выпроявили в

Талонда сважна възтомъ состинено с угтеродомъ, имъстимъ пристую связъ и не сметра на то что менекуль есть двоиная свав, сохранить сьою пормальную функцию

dall fake he ochsker algebyl off lybdes an school fake land female between all of the lightest and the lead of the lightest and officers and the head of the school of the lightest and officers and the lightest of the lightest of

Пле отдельных в член вт вучно уполения с печальный

Хлористый винить СВ — СВ , галь, бромястый виниль СП — СПВ льщьость ст эфирмымь запахомь обалство волимеризуются Хлористый, бромистый и годистый оллилы, точки кинтий 46°, 70° и 103 эти тыл часто приміняются щи сиптелахь для введеня неплемичных группь, оне облудюют свособраньмъторчичнымъ запахомь.

Затыть заслуживають винмания соединения пропартила СП-С СП X, кизь галондныя соединены типа  $C_n H_{2n-3} X$ 

Структура этяхъ соединении укльявается ихъ этособностью къ образованию метальнуес яхъ производныхъ (группа ....СП) и способностью ихъ талонда къ реакцымъ двоиного замъщелы, стъдовательно, галондъ присъединель къ углеродаему атому съ простои святью. Они подучаются дъистиемъ РС, из произрандовый спиртъ (138). Все это жидкости съ ръзкимъ запахомъ

Сиди час СИВг С бромицетита сель за катумы И сры предобля астлоский та общети во стег с образовай дам св общети во стег с образовай дам св общети в стительной дам в изменяющий и в тух Вы стировых реставор разования в тух Вы стировых реставор разования обществи и общети в тух в Выстарования стоит даможно даможно форм

## Непредъльные спирты.

136 И здесь гидрокенть можеть быть свизань съ углероднымъ атомомъ съ простой и двойной связью:

 $CH_2 = CH \cdot CH_2OH$ ,  $CH_2 = CH \cdot OH$ .

Соединени последняго типа извъслю очень мало. Въ большинствъ случаевъ тамъ, гдъ можно было ожидать ихъ образоване получаются изомеры. Если, папримъръ, отъ гликоля СП,ОН-СП,ОП отнять воду, получится не

СН<sub>2</sub> Виниловый спирть, а изомерный уксусный альдегидь СН<sub>3</sub> Н.

Далке, если обработать β-бромистый проивлень (H<sub>1</sub> CBrCH, воводою при нагрывания, то образуется не β-оксипроивленть (H<sub>2</sub>-C(OH) CH<sub>2</sub>) а изомервый ацетопъ (H<sub>3</sub>-COH) вы Вообще наблюдается, что въ тъхъ случаяхъ, когда можно было бы ожидать группировку атомовь (H<sub>2</sub>-COH) нолучается перегруппировка СН СО, Этотъ результать наблюдения пъвъстень поды на ввашемъ "правила Эрленмейера". Събдовательно, тъла, въ которыхъ гидровсилъ стоитъ у углероднаго атома съ двойной связью, и е у съо й ч и в ы, т. е. обладаютъ стремлениемъ переходить въ изомеры Пояже мы еще разсмотримъ и вкоторыя соединения, въ которыхъ группа атомовъ СП<sub>2</sub>-C(OH) у стойч в ва.

Отно изъ троизвод нахъ винила ст. е. тъло, сотержащее груп их атомовъ  $\mathrm{CH_2}{=}\mathrm{CH}_{-1}$ , производящее сильное физиоло внеское дъйствие,—и е в р и тъ оно получается при гители мъ-а и другихъ ферме тативныхъ процессахъ. Строенів отого соединення, какъ это видно изъ его синтела, ( $\mathrm{CH_{3-3}}$ ,  $\mathrm{N}{<}\mathrm{OH}^{-1}$ ). Именно, нервинъ получается изъ триметилачина и бромистаго отилена, которые соединя-

втен въбромани, с приметиламмоний,  $(CH_2)_a N < \frac{CH_2 CH_2 Br}{Br}$ . При действи на это соедини де влажа в обиси серебра гропододит отществене ИВ изътрупны— $CH_1$ .  $CH_1 Br$  подъсвременно свезвиный съ адмоста атмосто брома винимет и паро-

Сиды и одъевременно своянный съ азотомъ атомъ брома вамищает и издоьськомъ, при чемъ додучается эфро выподъя, ягымо съросня, тод делисть е съ первиномъ.

первинояъ.

Аллиловый спиртъ. СН. = СН СН ОН.

137. Пясьстно много негредживных спиртовы, гидровению которыхы стоиты у углероднаго атема съ вресъей связно. Важавании изътимы аллиловый спарты. Получение его см. и.157. Его строение можно вывести изъталористыхы соедивеной, получаемыхы диствлемы Реф. на атоты алкоготы (135); это строение межно опредълить также и по результатамы его сыпслетов. Имелю аллиловый спарты межно перевести възальдетиды акреления, который при даленъйшемы отислети даель акриловую кислоту:

Слідователіно, адліловый алі оголь должевь содержать характерную для первичныхъ спирловъ группу СН<sub>2</sub>ОН Онь жидкость, при 50° за-твердѣваетъ, кинить при 90,5°, обладаеть рѣзкимъ запахомъ и смъщива ется съ водого во всіхъ отношенняхъ Его удътьный вѣсъ доститаетъ 0,872 при 0°, Онъ присоединяетъ галонды в водогодъ въ послѣдиемъ случаѣ получается пропиловый пормальный спиртъ

Moston as the wholm obstructed corepsaums trying annual (H CH (H2 Ynogsheep), 42 is emptoded that the all high the the opening that a control of the two cores are great grounds and a Capternacks one askers that the area of the transfer of the area of the transfer of the area of the transfer of the transfer of the area of the transfer of the transfe

На примържиенасыщенных ватондопроизоднахъ и спиртовь мы видъщ, что влине двошой свим ожнь сильно, если она стоити въ пеносредственной близости къ налонду или инфоксилу и, напротивь, тораздо менфе, если этого илть. Вообиде существуеть правило, что двж групция въ одной молекуть сильные всего втинотъ на ея своиства тогда, тогда опъ находится въ неносредственной близости другъ съ другомъ.

## Пропаргиловый спиртъ.

138. Ил. спировь съ проимой евльно извъстенть в розгарти говъй стиртъ (Н — С СП ОИ Потучастея одъ ститующимъ образомъ трибром адринъ (ИзГ) (НБ) (ПъВ) (153) десту пры обрабовъб Бдыму кали (ПъСВ) (ПъВ) иза Сторано дъистъемъ у сустениела о вала и по съи ующимъ обмъниваниемъ получаютъ СП<sub>2</sub> (Вт СП<sub>2</sub>ОП, такъ калъ только во сельна атемъ брома сиссоб пъ ка ремъргамъ дзолисто замище-

нія (135). Если это соединеніе снова сміліать сі ітдкимъ кали, то еще разі, отщендаєтся НВг и подучается пропарталовый спирть () его строени можно суднуь съ одной стороны по этому способу образованія, а съ другой по его своиствамь: именью, онь образуеть металическія соединенія (группа — СН) и можеть въ то же время быть признашь первичнымь спиртомь по его резкция одисленія при чемь онь дасть кислоту съ тьм. же числомь адомовь удлерода пропиоловую кислоту

 $CH \equiv C \cdot CO \cdot H$ .

Пропартиловый спирть представляеть собою жидкость съ неприятнымь запахомы, кипить при 114—115° и растворяется въ водь. Его метальноеския соединения върывчаты. Удъльный въсъ при 21°—0,963

# Односновныя непредъльныя инслоты. I Нислоты С.Н., О. (рядъ оленновой кислоты).

- 139 Кислоты ряда оленновой кислоты получаются изъ предъльныхъ кислоть С,  $H_{2a}$ О тъмъ же способомъ, какъ вообще ненасыщенныя соединентя изъ насыщенныхъ, т. е.
- Замъщен емъ водороднато атома въ предъльной углеводородной группъ предъльной инслоты галондомъ и послъдующимъ отщешлениемъ галондоводорода.
  - 2) Отнятіемъ воды оть монооксикислоть.

Изъ непредъльныхъ соединений онъ получаются окислениемъ непредъльныхъ спиртовъ и альдегидовъ, а также дъиствиемъ на непредъльным галондныя соединения (напрямъръ, тодистый аллылъ) цанистымъ калиемъ и обмыдинаниемъ получениято питрила.

## Номенклатура.

140 Большинство чтеновъ имъютъ особенныя названия, произведенныя отъ названий труъ веществъ, изъ которыхъ кислоты эти были впервые получены, иткоторые изъ среднихъ членовъ называются по числу содержащихся въ нихъ атомовъ углерода.

Первый члень  $C_1H_4O_2$  носить назване акриловой кислоты:  $C_4H_6O_2$  кротоновая кислота  $C_1H_2O_2$  ангеликовая и тиглиновая кислоты  $C_{11}H_2O_2$  ундециленовая.  $C_4,H_{34}O_4$  олеиновая;  $C_{22}H_{42}O_3$ —эруковая.

#### Общія свойства.

141. Кислоты этого ряда, какъ и вообще вещества съ двойной связью, способны къ реакціямъ присоединенія. Это "болѣе сизьный" кислоты,

чёмъ соответствующе члензі насліценнаго ряда. Постоянная  $K(\mathbf{93})$  для прошоновой кислоты  $C_iH(O_2 \rightarrow 0.00134)$ , для акриловой  $C_iH_iO_2 = 0.00149$ , для кротоновой  $C_iH_iO_2 = 0.00204$  и т. в.

Болбе легкая окисляемость этихь кислоть из сравнении съ предбльными имбеть прачиною двоиную связы (126) При окислени молекула расщенляется и получаются двъ предблюдат ки тотя въ ресстая окисления и здъсь, слътовательно, мы имбем в средство для опредбления мъста двойной связи. Расщенление молекулы съ образованства пр дътывыхъ жирныхъ кислоть происходиъ и пра статател съ Бдатаь катататводух в.

Прежде пользовались этимъ средствомъ для определенія міста двойной связи, предполагая, что расщеньстве вледоты происходить на прежнемъ містів этой связи. Поздийе узичли, что этого ийть, что напротивь гораздо чаще подъ дійствіемъ расплавлелнаго кали и даже кинящаго натроваго раствора происходить передвижение двойной связи по направленню къ карбоксильной группів.

Вообще сплавление съ вдкимъ кали совершенно не можетъ служить способомъ для опредаления строения

## Анриловая инслота, СН .-- СН-СООН.

142. Эта кислота была получена изъ 3-юдпрошоновой кислоты СН<sub>2</sub>Ј СН<sub>2</sub> СООН отщеплениемъ НЈ и окислениемъ аллиловаго спирта (137). Она представляетъ собою жидкость съ ръзкимъ запахомъ, точка кипъния 140°. Водородомъ in stata nascendi се можно возстановить въ процюновую кислоту.

### **Нротоновая вислота, С.Н.О.**

143. Изивстно явеколько кнедоть съ формулою С<sub>т</sub>Н О<sub>г</sub>. По теорія структуры возможны слівдующія:

Въ дъйствительности же извъстны иять изомеровъ кислотъ С<sub>е</sub>Н О

Кислота 1, винилуксусная кислота подучена синтетически дѣйствиемъ углекислоты на о́ромистое производное чатитеваго соединения аллила (Alhlmagnesumbround) в разложенимъ полученнаго первичнаго продукта подкисленной водой:

Ея образования можно было бы озлидать при деветній юдистаго аллила ил ціазистьй казли и посае (ующемъ обмыціваный полученнаго нитрила:

Въ дъистрительности же этимъ путемъ получаета и инстота 2, твердвя кротоложая квелота стотка и инвения 71° кий-иня=180), потему это ири осторожномъ окислени удметовомъ она дветъ инвелевую кистоту ПОС СОН Слътоватецию во время вышералемотрънкато процесса двояная связъ перемъститась (141)

Изо кротоновой кистоть (течка киплия 172) должна также соотвыством, сы формула 2, потому это оза такь же, какъ и твердая кротоновая вистота) можеть быть возстановлена вы и-мастямую кислоту, отлуда выходить, что она тоже имьеть нормальную углеродную цёнь, а съ другой стороны она также при осторожномъ окнелени дасть щавелевую кислоту.

Следовательно, обыкновенныхъ формуть не хватаетъ, чтобы выразить отношения изомерии обтихъ этихъ кислотъ Это дольно быть сдълано совершение по другому, калъ мы это увидимъ иские (170).

Наконець, кислота ст формулов 3 недучается изъ броми юмасляной кислоты при отщепление НВг:

она называет в *метаку иловой* внедотон О кисдоть 4, триметиленкарбоновой, см. п. 270

## Оленновая инслота, С., Н., О.,

144 эту кистоту можно получить обмы инваньемъ масель и жидкихъ жировь. Для отделения отк предлагикъв кистотъ, стеариновой и нальмитиновой, которыя при этомы т же выделются ись жировъ, већ кислоты превращають нь сыпидовыя соли, иль которыхъ одна только синацовая соль оленновой кислоты растверими въ эфиръ Плъ свинцовой соли олениовая кислота выдъляется кислотами.

Оденновая кислота плавится при т 14 не имфетъ запаха, при обикновенной температурф похожа по виду из масто, леско окисляется на воздухф при обыкновенномъ давлен и пе перегоняется безъ разложенія, ио перегоняется при сильно уменьшенномъ давления. Оленновая кислота имбеть пормальную углеродную цфпь, такъ какъ при возстановлени персходить въ стеариновую кислоту.

Нормальное строене теариновой кислоты. Крафт в доказаль тёмы, что онг постепенно переводиль ее иг кислоты все ст мевышим в менциим в содержалься в атомовь уптерода в в частиду. Далаль он в это стідующим в образом г. Стеариловоки лый барій нь см1 и в ук услоки лым баріем в подвергается сухой лереговкі в грациялен ом в достравстві. При этом в получает я кетов в  $C_{12}H_{26}$  СО С $H_3$ 

При окистения этого кетело телумается уксусная кислота и вислота  $C_{12}H_{34}O_2$ . Отомая сагарель, что кетовы милоть вы белокрет гвет гой 6 илости съ зарбовлить той руаной груг ву  $CH_2$  ислагдовате и то должень вуд съформу су  $C_{36}H_{37}$   $CH_2$  CO  $CH_4$  такь какь гольсо як теме стучат при оки дели можеть получинся ки лота съ семнадиатия атомами ут терода на кислота  $C_{12}H_{34}O_2$  смаргаря овав вислота навил ве способомь межеть быть ергветов яв кесто в  $C_{12}H_{34}$  CO  $CH_2$ , бум обменил которато толучаття кислота  $C_{46}H_{32}O_2$  Силователно, кислота  $C_{16}H_{34}O_2$  гороение  $C_{16}H_{34}$   $CH_2$   $COCH_3$  в вод степе и больсо вы ота  $C_{16}H_{36}O_2$  гороение  $C_{16}H_{34}$   $CH_2$   $COCH_3$  визота  $C_{36}H_{32}O_2$  с вая переводитсь вы встоя в поть процесся разложетя продестает и отлух пера, пека такиу в образомы не долууть то кислоты, и те систем которой и систем у дерен ая г т и тормал на имянно, до каприновой кислоты,  $C_{10}H_{30}O_2$ 

Присутствие двойной связи въ оденновой кислотъ доказывается присоединениемъ брома и окислениемъ хамелеона въ содовомъ растворъ Связъ эта находится въ средниъ частицы, такъ какъ формула строения оденновой кислоты:

### CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>), CH=CH (CH<sub>2</sub>), CO<sub>2</sub>H,

что видно изъ того, что при осторожномъ окисления изъ нея получаются пеларгоновая СД<sub>17</sub>-СО<sub>2</sub>Н и азеланновая СО НоСН <sub>2</sub>СО<sub>2</sub>Н, Совершенно свособразное превращение испытываетъ оленновая кислота при дъиствии даже самыхъ малыхъ количествъ азотистой каслоты, именно, по истечении иъкогораго времени она дълается совершению твердой, переходя въ изомерную форму, эландинокую кистоту, этотъ процессъ называють за андиновой реакцией Лучше всего она идетъ при пропусъащи въ оленновую кистоту красцыхъ наровъ, развивающихся при натъръвании азотной квелоты съ бълымъ мышьваюмь (смъ к МО, и МО). Реакция идетъ и при прибавлены азотной кистоты удъльнаго въса 1,25 Такое же превращене испытываетъ и прина сожащая из этому же ризу в руковая кислота С<sub>4</sub>Н<sub>4</sub>О<sub>5</sub> которая подъ тъистиемъ изчтожнобищихъ количествъ азотистой кислоты переводится нь изомеркую брасс и диновую кислоту.

Этандиновая кислота имбеть то же самое строене, что и оденновая кислота; имение, двойная связь находятся на одномы и томы же мфеть модскалы поэтому объ кислоты легко присоединяють бромы и при послъзнощемъ отщеплении двухы частицъ ИВг дають ту же кислоту  $C_{18}H_2O_2$  стехроловую кислоту:

Онв могуть быть также присоединениемь 1 частицы к за текзещены въ одих и ту же оксистеариновую кислоту. Это провудать си дъйстви кръпкой сърной кислоты Изомерія олеимовой и эландие к и котто (такъ же какъ эруковой и брассидиновой) аналогична, слъдовате зъве изомеріи обънуъ кротоновыхъ кислоть (143).

## II. Кислоты С<sub>т</sub>Н., 10, (рядъ пропіоловой вислоты).

145. Кислоты даннаго состава могуть имѣть или одну тройную или двѣ двойныхъ свизи въ молекулѣ. Гѣла перваго рода получаются при дѣйствін утлекислоты на натріевыя соединення ацетиленовыхъ углеводородовъ. Слѣдовательно прои головая кислота.

Образовавиняся такимъ образомъ кислоты имъють тройную связь у 2-атома углерода. Кислоты этого рода очень легко расщенляются на ацетиленовые углеводороды и СО,: именно это происходить съ ихъ серебряными солями.

Общій способі полученія кислоть сь тройной связью состоить въ присоединеній двухь атомовь брома къ кислотамь зъ двойозі связью и последующемь отщепления двухь модекуль НВг, и примерть

CH\_CH CH-COOH > CH - CHBr-CHBr COOH > CH + C-COOH.

EPOTO THE A TOTA TO POWE THE KING A TOTAL SHOET A

Соединения съ тройной углеродной съявью обладають свойствомъ присоединять при дъйстви концентрированией съръзи кислоты воду, при чемъ получаются кетоны. С. С. даеть. С. С. Стеароловая (144) кислота даеть при этомъ кето стеариновую вислоту.

С.Н.2-('О-(('Н2)-('О) Н котостеаряновая кислога

Действиемъ гидроксиламина на кетостеариновую кислоту получаютъ ен оксимъ:

C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>C-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-COOH. || || || NOH

При обработкъ концентрированной сърной кислотой этотъ о ямъ претерпъваеть перегруппировку Бекмана (112), вслъдства тесто наряду съ другими продуктами получается замъщенный ки : зачай амидъ:

C.H. -C0

Эту формулу можно вывести на основание его расщепленія подъдъйствіемъ дымящейся соляной кислоты на пеларгоновую кислоту С<sub>8</sub>Н<sub>г</sub>-СООН съ одной стороны и 9-аминононановую NH<sub>2</sub> (СН<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-СООН «съ другой. Это расщепленіе подтверждаетъ данныя выше формулы оленновой и элаидиновой кислоть, такъ какъ онъ указаннымъ выше способомъ могутъ быть переведены въ стеароловую кислоту.

# Кислоты С"Н<sub>2а—4</sub>О, съ двумя двойными связями.

146. Кислоть стого рода извество чтло. Между прочимъ елфдуетъ упоя ступ, со ј би в о ву ю кисл ту.  $C_aH_B O_2$  , это твердое кри тактиче кое вещество,
съвницесы при 1345°, содержат я въ везр\$тах у ягодах ь јябины. Сорбивован
кислота получается синтетически кондерсаций малоновой кислоты съ кротопов жи в лакас идом в тры чем в ли<sub>г</sub>оголог в является кондерсарующимъ редствомъ

навде вдом в тра чем в авротове в звастея конденсирующим в редствот СП
$$_3$$
 СН СП СП СО  $_4$  Н  $_4$  ССС $_5$  Н  $_5$  ССС $_5$  Н  $_4$  ССС $_5$  Н  $_5$  ССС $_5$  Н

На основании этого спитеза хожьо закличить что она содержить сопряженную систему двойныхъ связей.

Со стехрозовой ки потой из мерна и и и лева и кислота  $C_{10}H_{20}O_{20}$ , получасмал при обмыдиванья двалиото ма та  $\Pi_{1}$ и осторожном окислении помощью КМпО, она превращает и въ теграок и тезричнико вислоту  $C_{10}H_{22}O_{1}$  ОН, чёмъ и доказывается присут твее писль пвойных в связей в нея частице

## Непредъльные альдегиды и кетоны.

147 Первымь членомъ этого рядлявляется акроленнъ СН : СН-СНО Его получають, отнимая воду отъ г инпервиа, тучие всего при помощи кислаго сфинокислаго калія (КНSO) (157). Онь представляеть собою безцвітную жидкость съ точкой кипіваня 52 4° и обладаеть въ высшей степени різжимъ запахомъ, благодаря котэрому онъ и получилъ свое наванне. (Отъ асет—різжий острый и осеши масло, акролениъ обусловливаеть різжий запахъ, получающийся при тушеній сальной свічи яли масляной ламиы, а также при "подгерання" жирныхъ кушаній». При возстановлення акролення полученъ а при окисления акроленна получается акриловая кислота.

Изъ характерных в свойствъ альдегид въ мы находимъ у акролениа то иью что упомянутую способность къ окислению и возстановлению, способность осмоляться при дъйствии ъдънуъ щелочей и способность конденсироваться. Послъднее свойство акроления выступаеть очень ярко, такъ какъ онъ полимеризуется въ течене въсколькихъ дней, даже часовъ. Присутствие двойной связи иъсколько мъняеть свойства альдегидовъ. Это видно на отношении акроления къ амміаку. Соединение обоихъ веществъ происходить по слъдующему уравнению.

$$2C_8H_4O + NH_5 + C_6H_8NO + H_2O$$
.

Акроленнам міакъ представляєть собою аморфную, основную массу, легко растворимую въ водъ в своимъ отношениемъкъ ней и вифшнимъ видомъ напомвиающую клей.

Акролениъ соединяется не съ одной, какъ предъльные альдегиды, а съ двуми молекулами кислаго сърнистокислаго натря. Изъ этого соединенія онъ не можетъ быть снова выдъленъ кислотами, такъ какъ при атомъ отщепляется только одна частица NaHSO<sub>3</sub>. Поэтому приходится допустить, что другая частица присоединяется по мъсту двойной связи.

148 Кротопоный вльдесидь СП<sub>х</sub> СИ-СИ СПО подучають имь альдоли, СП<sub>в</sub> СП СН П . С 11 (115) отщендения в воды, которое происходить уже при напрімання до 140° Кротсповый альденидь—жидкость, кничидан при 104—105°, превращающаяся при окислени окисле серебра въ твеј длю кротоновую кислоту. Наъ послідней мы и выводимъ вышеприведенную структуру.

Пропартиловый альдетидь СН =С С () золучается при присоеди невии двухъ атомовь брома къзщеталю акроленна и последующимь отщепленюмъ двухъ частиць НВг изъ получегнаго продукта присоединения помощью факаго кали:

Самый альдегидъ получается напріманіемъ послідньго соединентя съ разведенной сірной кислотой, опъ представдьеть собою жискость, киплицую при 59—61, которан такь же сильно раздражаєть сливистых оболочки, какъ и акроленсь.

Замічательно его отвошение къ і дкимъ щелочамь, имонно, посліжднія рас щенляють его на ацетиленъ и муравенную кислоту:

$$\mathrm{CH} - \mathrm{C}_{\mathrm{C}}\mathrm{CH}^{\mathrm{H}} + \mathrm{NaOH} = \mathrm{CH} - \mathrm{CH} + \mathrm{CH}^{\mathrm{H}} + \mathrm{ONa}.$$

149. Важный непредъльный альдегидь представляеть собою цитраль С  $H_{10}$ О, обладающий принивмъ запаломь. Находится въ эфирныхъ маслахъ многихъ растений, напр. лимонной траны, лимоновъ и т. д. п обусловливаеть ихъ запахъ. При обыкновенной температурѣ жидокъ и винитъ при 110—112 подъ давленемъ въ 12 миллим. Альдегидная природа цитраля проявляется въ томъ, что при возстановления опъ даетъ спиртъ (герантоль), а при окислени кислоту (герантивая в ислота). Структура цитраля:

такъ какъ при его окисленіи получаются ацетонъ, левулиновая кислота (246) и углекислота; при этомъ молекула расцепляется по м'ъстамъ двойныкъ связей:

Затемъ, при книяченій съ растворомъ поташа, присоединяя частицу воды, онъ распадается на метилгентенонъ и уксусный альдегидъ:

$$CH_3$$
  $C=CH$   $CH_2$   $CH_3$   $CH_3$ 

Этот в метилиситенов в при окведении закже распадается на ацетов в и те вудиновую кистоту, на основании чето кы и уставлениваем в его структуру. Она можеть быть доказана и синтевомъ.

Если цитраль образовать ацетономъ и баритомъ, то получается продуктъ конденсации, и сев до го и о и ъ:

$$(CH_3)_2C = CH \ CH_2 \cdot CH_2 \cdot C = CH \cdot CH_3 + H_1 \cdot CH_2 \cdot CO \ CH_3 = H_2O + CH_3 + CH_3 \cdot CH_3 = H_2O + CH_3 + CH_3$$

 $(CH^{*})^{*}C = CH \cdot CH^{*}CH^{*} \cdot C + CH \cdot CH = CH \cdot CO \cdot CH^{*}$ 

СН<sub>3</sub> Псевдојоновъ.

При кипяченій съ разведенной сърной кислотой онъ перегруппировывается въ іононъ:

структура котораго можеть быть установлена его разложениемъ. Іононъ получается фабричнымъ способомъ, какъ прекрасные духи, обладающіе запахомъ фіалокъ, и близокъ по своему строенно къ натуральному ароматическому веществу фіалокъ, и рону. Именно, пронъ имѣетъ строенте

которое отдичается отъ новона положениемъ двойной связи въ шестиугольномъ кольцъ,

#### Многогалоидныя соединенія.

#### 1. Многогалоидныя соединенія метана.

150. Галондныя соединенія, полученныя заувщеніемъ одного водороднаго атома въ предъльныхъ углеводородахъ галондомъ, были описаны въ п. 58 Теперь мы разсмотримъ соединенія, полученныя заувщеніемъ ивсколькихъ атомовъ водорода.

Въ метанъ всъ четыре атома водорода могуть быть замъщены при непосредственномъ воздъйстви улора или брома подъ влиніемъ солнечнаго свъта. Іодъ не дъйствуеть на метанъ (и вообще на углеводороды  $C_n H_{2n+2}$ ); фторъ реагируеть очень бурно, производя сразу полное замъщеніе.

Однако для полученія на практикѣ соединенів типа СН.Х<sub>х</sub> СНХ и СХ<sub>4</sub> идуть не этимъ путемъ. Обыкновенно всходнымъ матеріаломъ служать три галондопроизводныя, которыя можно легко получить другимъ способомъ; съ одной стороны эти соединенія при дальнѣйшемъ хлорированіи или бромированіи легко переходять въ тетрахлористыя или тетрабро инстыя соединенія, а съ другой—ври возстановлении переводятся въ двугалондопроизводныя метана Соединенія СНХ имѣютъ широкое примѣнеше, какъврачебныя средства и поэтому приготовляются въ большихъ количествахъ

## Хлороформъ, СНС13.

151. Хлороформъ получается персгонкой этиловаго спирта съ удорпой известью. Предполагають, что одновременно удорирующее и окисляющее дъйствіе послъдней превращаеть спирть въ альдегидь, который
затымъ переходить въ трихлоральдегидъ ССГСНО (удорадь) это соединеніе щелочами, въ данномъ случать содержащейся въ удорной извести
тъдкой известью, расщепляется на удороформъ я муравьиную кислоту.
(См. п. 214).

Алороформъ представляеть собою жидьость, затверджвающую при 70° и кинящую при ±61°, уджльнаго въса 1.495 при 15°. Онъ обладаеть своеобразнымъ запахомъ, сладковать на вкусъ и мало растворимъ въ водъ. Вдыхане парокъ его производить потерю сознанія, почему онъ и примъняется для усыпленія при хираргическихъ операціяхъ.

Усы жене это не ов вму безовасно. Не см тря за большую обытность, и реобрітенную три примінени хюроформа в стой «Інж, все же время сть времени бываєть смертельные случая Постому снова формидають в стиру, какь срет ству усил егов такь как в літина, какь какот в мете опасень и приміненне его не вызываєть такихь перімтвих в послікствий степнога, фармидей боль  $H_I$ , переф.), какъ приміненіе хлороформа.

Хлороформъ довольно веностоянное соединене. Подъ дъйствіемъ воздуха и свъта онъ переходить въ хлоръ, соляную вистету и хлоровисъ углерода СОСТ, (Послъцияя получается также и при сторании паровъ хлороформа). Прибавление небольшого количества спирта (1° с) и сохранене въ темпотъ уменьшають разложен.е. Сохраняющее дъйствие спирта должно быть по всей въроятности приписано тому обстоятельству, что спиртъ сейчасъ же соединяется съ продуктами разложения улороформа и тъмъ самымъ мъщаетъ имъ производить каталитически ускоряющее дъйствие на процессъ разложения. Атомы галондовъ улороформа способны вступать въ реакция двойного замъщенія: съ алкоголятомъ натрия подучается напримъръ эталовый эфиръ ортомуравьной кислоты

Сама муравьиная кислога можеть быть получена изъ хлороформа дъйствиемъ Бденуг щелочей, предолагають, что при этомъ получается использовать, что при этомъ получается неизъястная сама по себъ оргомуравьниая кислога, какъ промежуточный продукть. При примънения 40 с. наго воднаго раствора ъдкаго кали вызывается окисъ уплерода, можетъ быть при этомъ, какъ промежуточный продуктъ, выдъляется несвободный ССГ. упормениленъ.

При нагръвани аммака и небольного количества спиртоваго кали съ утороформомъ три атома улора въ послъднемъ замъщаются а ютомъ и получается пранистый калий. Образование изонитриловъ изъ улороформа, спиртоваго кали и первичныхъ зминовъ было уже описано въ и 84.

При пеработка угорофија с кого об кистотой сео волородный васи в закаписется ингрору игой зосучает и ССС, NO, у гор а и краза в схрвенге когорыго мож по мети овать по тому что завляеть собом жизы в ст чрезвычают о фукцава за изхов в Обывновен о его смартт перессикой закриповой ки логы съ удореной известью.

Х лор и сты в чет и де и с СП СТ, подучается изъ х ароформа новетановлениемъ его цинкомъ съ солиной кислогой въ стартовомъ раствор! Это видкостъ, кинящая при 40° съ удъльнымъ въсомъ 1.387.

Теграхаорметал (СС), называемыя обыкновенью четыреххлогистым этлеротокъ получает в праздыстым усера, а упороформ, оти, преистый усер

родь. Тоте видкость, кипить чри 76°, удельный весь 1,503 при 20°. При нагръва ни съ большим в количеством в волы до 250° образуется НС1 и (10).

Отеюда видео, что већ ети гоединенія обладають высокимь здальнымь ябсомы. У виалогичних в производных в брома и года онъ еще вы ис.

Бром Бром в СИВг, получается завлогично хлороформу. Точка влавлеты ф 7,8°, кими из 151° утвеный высь 2,904 при 15°. Примъслется вътерация.

## Годоформъ, СНJ<sub>9</sub>.

152. Это важное вещество получается тоже изъ синрта при обработк'в посл'язняго годомъ и КОН или КСО, Промежуточный продукть С.J.-СПО, который соотв'ятствоваль бы промежуточному продукту при полученія улороформа, никогда не могь быть выд'ялень.

Очето часто у от получения тодоформа (какъ и х ороформа, исходимъ ма черіаложь беругь те епиртъ, а бо 1 е дешеный ацетопъ.

Въ настоящее время юдоформъ получается также и лектрипиточескимъ путемъ. Для отого попычется водиму в растворомъ, содержащимъ въ 400 куб. сант 60 куб. сант спирта. Температура во время лектромива теръпител ири 60 65°. При мектромий. того раствора на анодф выдъляет в сво солный юдь, такъ что въ растворі мы имъему подъ слиртъ и  $K_2CO_3$ , что и трефуска дін образования юдоформа. По отому способу около 80 содержащатося въ юдистомъ кати пода идетъ на образование годоформа. Остальной юдь остается въ видъ подвоватокистато калия образование одноватики заго кали можно сильно огразичить, обертыван каторъ на которомъ выдъляет и ъдкий кали, пергаментион бумагой и тъмъ сливиъ прешиствуя ъдкому вати вступать въ реакцию съ освоютждающимся на анодъ годомъ.

Іодоформъ твердое тъло, Онъ образуеть лимонно-желтые листочьи кристалны геженгопальной системы, обладаеть сноеобразнымъ "шафраннымъ" запахомъ, очень легко возгоняется и плавится при 1193.

Вельдетвие этихъ характерныхъ свойтвы реакция образования подоформа примъняется для открытия въ данныхъ растворахъ спирта. Но при этомъ нужно поминты, что и пъкоторыя другия вещества даютъ при этихъ условияхъ подоформъ, папр. альдетидь, ацегонъ, вообще вещества, содержащія группу с П<sub>г</sub>С, соединенную съ кистородомъ. При то до формовой реакців къ испытуемой на спиртъ жидкости спачата прибавляють іода, а затімъ раствора вдило кти до исчезновенія окраски отъ іода. Если въ непытуемой жидкости много спирта, то сейчасъ же получается жезтый осадокъ подоформа: если же спирта мало, то осадокъ выпадасть только по истечени изкоторато времени. При помощи этой реакціи можно доказать присутствіе стідовъ спирта въ дождевой и колодезной водъ. Но содержащися въ ней спирть должонь быть сначала воз можно сильстве сконцентрировань при помощи многократной фракціонной перегонки, при чемъ каждый разь сбирается первая порція погона.

Іодоформ в примъняется, как в автисептическое средство при порвнениях Замъчательно, что готоформ в самъ по себъ не убиваеть бактерий по его дъйствие на микроорганизмы обустовливается раз ожеплемъ его, происходищимъ подъ влия пісить выдъленій изъ раны теплоты тъла.

Годистый метиленъ получается возстановленіемъ іодоформа при помощи іодистаго водорода и фосфора (для новаго образованія НЈ).

Это безцвѣтная жидкость съ высокимь удѣльнымъ вѣсомъ, именцо 3,292 при  $18^{\circ}$ .

### II. Галоидныя производныя гомологовъ метана,

153. Здась мы можемъ предвидать безчисленное количество изомеровъ. Если, напримаръ, въ нормальномъ пентана три атома водорода замъщены уторомъ, то это замъщение могло бы быть или въ одной изъ метильныхъ группъ, или два атома улора могли бы замъщать водородъ одной метиленной группъ, а третий какой-инбудъ другой атомъ водорода въ молекулъ затъмъ всъ три атома улора могли бы быть связличь съ тремя различными углеродными атомами и т. д.

Для миогихъ припадлежащихъ къ этому разряду галондопроизводныхъ способы приготовления уже даны, такъ, соединения типа (°  $H_{2n+1}$  ° CHX 1 получаются дъйствиемъ PCl<sub>5</sub> на альдегиды, типа (°  $H_{2p+1}$  ° CX 2 ° С  $_{q}$   $H_{2q+1}$  получаются дъйствиемъ PCl<sub>5</sub> на кетоны. Соединения, въ которыхъ два атома галонда связаны съ двуми соебдними атомами услерода получаются присоединениемъ галонда къ утлеводородамъ С  $_{q}$   $H_{5q}$ : такы же соединения съ четырмя атомами галонда, присоединенными попарно къ двумъ соебднимъ атомамъ услерода, получаются изъ услеводородовъ съ тройной связью; наконецъ галондопроизводныя типа

 $C_pH_{2r+r}\cdot CHX/CHX\cdot C_pH_{2r}\cdot CHX\cdot CHX\cdot C_nH_{2m+1}$  получаются присоединениемъ гало ідовъ къ углеводородамъ  $C_nH_{2n-4}$ , обладающимъ двумя двойными связями, и т. д

Галопдныя создинения съ большимъ содержаніемъ галопдовъ можно получить, исходя изъ насыщенныхъ углеводородовъ (пачала въ нихъ вытъсняется одинъ атомъ водорода галопдомъ, а затъмъ помощью спиртоваго кази отщепляется НХ Къ получениему такимъ образомъ углеводороду С П<sub>р</sub> присоединяють два атома галопда, снова отщепляють НХ, спова присоединяютъ галопдъ и т. д. папримъръ:

$$\begin{array}{c} \mathrm{CH}_{\mathfrak{g}}(\mathrm{CH}_{\mathfrak{f}} \Rightarrow \mathrm{CH}_{\mathfrak{f}}(\mathrm{CH}_{\mathfrak{f}}) \Rightarrow \mathrm{CH}_{\mathfrak{f$$

Другой общій способъ получения многобромистых соединеній, открытый Мейеромъ, основань на прямомъ дъйствие брома на углеводороды  $C, H_{2n+2}$  въ присутстви небольшого количества бромистаго желіза или еще проще кусочка желізной проволоки

Замъщение бромомъ протекаетъ по этому способу такъ, что каждый атомъ услерода пормальной цъпи присоединяетъ только одинъ атомъ брома. Ить и-пропана, напримъръ, получается (Н,Вг СПВг-СП,Вг. Эта же формула, вслъдствие тождества этого соединения съ бромопроизводной бромальна а СП,СП СП Вг. трибромгидриномъ, должна быть приписана и этому послъднему.

Если въ углеводородѣ С<sub>к</sub>Н<sub>ж+</sub>, замѣнены уже многе атомы водорода хлоромь или бромомъ, то становится невозможнымъ произвети дальшѣйнее замѣщеніе водорода галондомъ посредствомъ прямого дъйствія галонда. Такъ, на неитахлоротанъ хлорь уже не дъйствуетъ, но реаьція идетъ легко, если сюда же прибавить немного хлористаго алюмивія. Послѣдній сначата отщепляеть галондоводородъ, неитах юроганъ даетъ съ АІСІ тетрахлоротиленъ в ъъ полученному соединенню съ двойной связью происходитъ присоединение галонда, при чемъ въ данномъ случаѣ получается гексахлоротанъ.

154 Соединенов, въ которым галондъ соединенъ съ однимъ крайнимъ атомомъ углерода, обозначаются воставленной впереди буквой оставъныхъ соединенияхъ конечный атомъ углерода обозначается 2, \$ и т. д., напримъръ— СН-Вг (Н-СН-Вг— о-о-д и б р о м п р о п а и ъ: СН-СНВг (Н-Вг— о-о-д и б р о м п р о п а и ъ.

Изъ многочисленныхъ соединеній этой группы и которыя должны быть раземотрівны ближе.

Вроми тый тиле в чело примененей при синтерахъ, затъм служить расгворятелемъ. Его получають препусканиемъ струм оплена въ бромъ, который во изСъжане потери брома, покрыть сверху слоемъ воды Этиленъ соединяется съ бромомъ очень де во Тромистый синскъ представляеть собою безпатиную жидкость съ притивичь запахом. При — 8 сто—тверлое тѣло, кинитъ при 181°, удъльный въсъ при 15° разенъ 2,180.

Хлористы и этитей с СИДС, СИДС, эмпътакле назване масла о запрских в химиковт, погому что обътывь получеть вы конць восе нациатато стольти Дейкалом в Болетом в, Плите вани Тру ткоков в (Peets по Тте этут к) и Лаунере гогором в Срометей в се в при стольно представляет согою жидкоть ст точкое випьии 84,9° и съ удильным в втомъ 1,28° при С.

Lem ах гор ээтан в (местих гористый стал в)  $C_1Cl_{\sigma}$  получается прямым в основность у тереда з в хлорож при сильной вольтовой дугь, получаемой между у олимии электродами в в атмесферй хлора

Брочисты и триметите в СН, Вг (Н, СП, Вг сФ-Ф-тибромиропант). Это соетимене, ирименемь НВг ы брочистому атиму (Н, СН-СН, Вг. На основании этого способа полученые ему можно быто сы принисать форму у СП, СНВ СП, Вг. Тоста онь должень быть бы быть пождественным съ процуктомь присоединения брома вы пропилену СН, СН (Н, Но такь какь нь тыбливительность этого ифть, то сму и дають вышенциведенную формулу строения. Бромистый при метилень—жидкость, кипить при 105 и имфеть утильный высь 1,974 при 17.

### III. Многоатомные спирты.

155 При замъщении иъсколькихъ атомовъ водорода въ насыщенномъ утлеводородъ гидроксильными группами возможны два случая. Или иъсколько гидроксильныхъ группъ присоединиются къ одному атому углерода, или же каждая гидроксильная группа свизывается съ отдъльнымъ атомомъ углерода. Мы должиы ожидать, что соединения перкаго рода получатся при обмънъ галондовъ въ соединенияхъ R-CHX, RCX, R-CX, R

атомных в соединеній, какъ СН<sub>3</sub>-СН СОС<sub>2</sub>Н<sub>5</sub> извъстны: это — а детали (113). Но при обмыливаньи ихъ получается не R СН(ОН)<sub>3</sub>, а альдегидъ. Отсюда (лъдуеть, что соединентя, имъющия больше одной гидроксильной группы у одного и того же углероднаго а тома, не устойчивы Однако дальше мы увидимъ, что иногда такія соединенія могуть быть получены.

Соединеній, имъющих в пьежотько ти грокситьных в группъ, но по одной у каждаго углероднаго этома, извъстно много. Нъкоторыя изълихь будуть эдёсь описаны подробитье.

## 1. Гликоли (двухатомные спирты).

156. Эти соединения получаются аналогично одноатомнымъ спиртамъ иль соотивтствующихъ галондопроизводныхъ, напримъръ.

 $(H.Br \cdot CH. \cdot CH.Br + 2H_2O = CH OH CH \cdot CH_2OH + 2HBr)$ . бромистый триметиленъ тримет

Обыћи в залонда на сидроксила производится "Ай твіем в усеренняло се ребра или калін и последующим в обыливаність и дученняло диуль усновие зало производнаго по реденям в иняченія съ ради ром в оды или ст. водою и оки бо свинца.

Гликоли типа R CHOH CHOH R, въ которыхъ гидроксилированные атомы углерода связавы прямо другъ съ другомъ, получаются изъ олефиновъ или посредствомъ предшествующаго присоединенія брома, или же

прямымъ присоединеніемъ вторыхъ гидроксиловъ, которое производится осторожнымъ окислениемъ ихъ посредствомъ КМпО<sub>4</sub>. Изъ этилена этимъ способомъ получается гляколь:

Дру об способъ подучения сликолей того тапа состоить въ воастановления кетоновь. Это можно производить натріемъ въ водномъ раствор! или «лектро гивомъ. И гряду ть образона немъ втој ичныхъ спиртовъ при этомъ прои услигъ соединение твухъ молекуль, при чемъ каждам молекуль кетона присосдиваеть только одикъ атомъ излогода и два кепланиенных гостатка соеделностя.

$$c_{\mathrm{H}} \cdot c_{\mathrm{O}} \cdot c_{\mathrm{H}}^{2} \Rightarrow \frac{c_{\mathrm{H}} \cdot c_{\mathrm{O}} \cdot c_{\mathrm{H}}^{2}}{c_{\mathrm{H}} \cdot c_{\mathrm{O}} \cdot c_{\mathrm{H}}^{2}} \Rightarrow \frac{c_{\mathrm{H}} \cdot c_{\mathrm{O}} \cdot c_{\mathrm{O}} \cdot c_{\mathrm{H}}^{2}}{c_{\mathrm{H}} \cdot c_{\mathrm{O}} \cdot c_{\mathrm{H}}^{2}}.$$

Образовавшеся таким в образова и инститиваци называются и и на и о и а и и, по у частый изу апетона называется просто пинаконом в Волгановление можеть просизование натрим в водном в раствор'я или электрогизом в. Образование вторим вых в пыртовъ которое всег за прои хили в вря примінения этого способа возста воления, устраняется при гругом'я способ'я содучения пинаконовъ изъ кетоповъ, который основывается на ийствии амарсамы масния. Если, заприм'яръ, растворить въ сухом в ацетон'я 10° остемы и ввести въ потъ растворъ магшеную ленту то образуется магшенам амалыкама, дъй твующая на ацетон в събдующим в образовъ

$$2CH_{3} CO CH_{3} + Mg = \frac{CH_{3}}{CH_{3}} > C \qquad C < \frac{CH_{3}}{CH_{3}}$$

$$O Mg O$$

этотъ гродуктъ прилоединентя разлагается водою ст образоващим в инчакова.

При перего их съ разведенной сърной инстотой иннакон и инпливаеть въ выстей степени заихчательное инграмо теку тярное переміщен,е, превращаясь въ и и и а к и т и и и можеть быть объяснено обижномъ ихеть между гидроксильной и мотивьной группами.

О структурѣ пинаколива межцу прочимъ мы можемъ судить на отнования системве, о изъ элораниварида триметилуксусной кислоты  $C(CH_{\chi_2}(COC))$  и цинкмети а (109,4).

По большей части гликоли представляють собою густыя бездвѣтныя жидиости съ сладковатымъ вкусомъ, отсюда ихъ назване (отъ удохоз сладкий). Точка кипѣнія и удѣльный вѣсъ ихъ гораздо выше, чѣмъ у одноатомныхъ спиртовъ съ одинаковымъ числомъ углеродныхъ агомовъ въ частицѣ. Такъ, напримѣръ, сликоль квинтъ при 197.5°, а этиловый спиртъ при 78°; удѣльный вѣсъ гликоля 1.128 при 0°, а спирта 0.806 спри 0°)

Гидроксилы сликолей проявляють тѣ же свойства, что и гидроксилы одноаточныхъ спиртовъ они жувщаются галондами, гликоли кромѣ того образують сложные и простые эфиры, дають алкоголяты и въ томъ случаѣ, когда они первичны, окисляются въ альдегиды и кислоты.

Веф эти реакцій могуть идти какъ въ одной, такъ и въ объихъ гидроксильныхъ группахъ; извъстны, напримъръ, тъла состава СП<sub>2</sub>ОН СП<sub>2</sub>СТ хлоргидринъ гликоля, СП<sub>2</sub>ОС<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>-СП<sub>2</sub>ОН смѣшанный гликольмоноэтиловый эфиръ, СП<sub>2</sub>ОС<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>-СП<sub>2</sub>ОС<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>-смѣшанный гликольдаэтиловый эфиръ и т. д. Но все же нѣкоторыя свойства гликолей зависять отъ присутствия въ частицъ ихъ д в у хъ гидроксильныхъ группъ. Гликоли, наприм., способны образовывать ангидриды Первый членъ ряда, гликоль СП-ОН—СП<sub>2</sub>ОН прямо не можетъ отщеплять воду; соединене С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub>О получають только тѣмъ, что сначала замѣщаютъ одинъ гидроксиль улоромь и затѣмъ отщепляютъ НСВ:

$$\begin{array}{c} CH_{2}CI \\ CH_{2}OH \end{array} - HCI = \begin{array}{c} CH_{2} \\ CH_{3} \end{array} > 0 \, .$$

хлоргидрина гликова окись этилена

Этому ангидриду потому приписывають такую формулу, что онъ при действін РСІ, даеть хлористый этиленъ, при чемъ атомъ кислорода замъщается двумя атомами хлора. Если бы онъ имълъ другую мыслимую

CH<sub>2</sub> формулу строенія (которая является менѣе вѣроятной, п. 136), то дѣй-СНОН,

ствіе пятихлористаго фосфора привело бы къ другому соединенію.

Нъкоторые высшие гомологи гликоля, въ которыхъ гидроксильныя группы удалены другъ отъ друга на 4 или 5 атомовъ углерода, даютъ ангидриды, строение которыхъ принимается аналогичнымъ строению окиси этилена

У высиналь гомологовъ окиси этидена, о которой только что была рфчь, способность присоединены воды гораздо меньше.

### 2. Трекатомные спирты.

157. Глицеринъ СДСОН), является едикственным встричающимся къприродъ трехатомнымъ спиртомъ. Основываясь на приведенном выше правилъ, что у одного атома углерода не можетъ стоять двухъ гидроксильныхъ граниъ, мы можемъ дать глицерину лишь слъдующую структурную формулу:

## CH,OH-CHOH-CH,OH.

Это строение подтверждается следующими доказательствами;

 а) При осторожномъ окисление альнловаго спирта при помощи КМвО<sub>т</sub> на мѣстѣ его двойной связи присоединяются двѣ групнъ ОН;

## СН:СН-СН,ОН → СН ОН-СНОЯ СП,ОН.

 б) При осторожномъ окислени глицерина СДС сначала получается глицериновая кислота СДС, точно такъже, какъ при окислени этпловаго сипрта С.Н.О получается уксусная кислота С.Н.О.: сявдовательно, въ глицеринъ должна находиться группа. СН ОН. При дальнъй-шемъ окислении получается тар гроновая кислота С. $^{4}_{3}$ Н.О., т. е сиона два водородиыхъ атома замъщаются однимъ атомомъ кислорода съ образованиемъ карбоксильной группы. Отсюда слъдуетъ, что въ молекулъ слицерина содержатся двъ группы. СП.ОП. Поэтому формула глицерина была бы

## сијон (сидо) сидон

Въ виду того, что тартроновая кислота СООН (СНДО) СООН обладаетъ еще и свойствами спирта, групца СП.О должна имъть строене «СН(ОН). Поэтому мы въ правъ принять строене этой группы СНДО и въ глицеринъ СНОИ: тъмъ самымъ доказывается вышеприведенияя формула.

 с) Дальивнинямъ доказательствомъ строення глицерина служитъ образование глицерина изъ трибромги грана (153)

Ганцеринь представляеть собсю маслянистую жидкость съ сладковатымъ вкусомъ, отсида его название (отъ удиугро́; -- сладкий), онъ безцвътенъ, очень гигроскопиченъ, смъщивается съ водою и спиртомъ во всъуъ отношеніяхъ, въ эфирѣ не растворичь. Если опъ затвердѣетъ, то образовавшиеся кристаллы изавятся снова только при +17 гочка кипънія 290°, удъльный въсъ при 15° равенъ 1,265. Его унинческия свойства обусловливаются вполиѣ его тройной спиртовой функцией. Такъ, онъ образуетъ три ряда сложивуъ эфировъ смотря по тому, произопла ли этерификація у одной, двууъ или всьуь треуъ гиднокенльныхъ группъ.

Такъ какъ глаперинъ пграеть очень важную роль яв организованной природь какъ главлая составная ча пь кировт то получение его наъ отежентовт вий го больше значение. Оно призводилось фунделемъ и Сильвой стідующими образомь они исходили нав уксусной кислоты которан различными спо обами можеть быть получе а изть плементовъ (напр., ацетилеть — И,О—зальдогидь, и. 132), отвуда окисления в получетия уксусная кислота. Уксусная кислота вывидь ся ка инцевой соли давала при сухой перего кі ацетовь, который возстановления и переводился въ изопрошим вый старть. Ижлітий этщепленіемъ воды превращать вы пропилень который вы свою очередь при осдиняя два атома удера, давали двуходористый пропилень а от ть при обработкі ухорьшив голомъ переводился въ грихоргидринъ. Наконець, нагріваниемь съ водом послідняго вещества получалом глицеринъ:

 $\mathrm{CH_{a}\text{-}CO_{2}H} \to \mathrm{CH_{c}CO_{CH_{4}}} \to \mathrm{CH_{a}CH} \to \mathrm{CH_{a}C$ 

СН, СПСІ-СН,СІ  $\rightarrow$  СН,СІ СНСІ-СН,СІ  $\rightarrow$  СН,ОН СНОП СН,ОН. Двухлори тый пропиленъ Трихлоргидриять Глицеринъ.

158. Изъ глицерина можно получить много соединеній, которыя другимъ путемъ получаются съ большимъ трудомъ. Изъ няхъ должны

быть упомянуты аллиловый спирть, юдистый аллиль, акроленны и юдистый изопропиль.

Алляловый синртъ потучается раствореніемъ щавелевой кислоты вы инцернив и нагрѣван.емъ полученной смѣси Спачала здѣсь полученно одномуравыный эфиръ глицерина, моноформинъ:

CHOR CHOR-CHJOCO and CHJOR CH CHJOH . 
$$\mathbf{OC}_{\mathbf{O}}^{\mathbf{H}}$$

при чемь правелевая кислота отщепляеть при этахъ условіямь частицу  ${
m CO}_2$ , веліздетвіе чего получается муравьицая кислота:  ${
m COOM}$  СООН, которая сейчась же образуеть съ глицериномъ упомянутый сложный эфирь.

При болъе сильномъ нагръвания послъдний расщеплиется на аллиловый опиртъ, воду и углекислоту:

Годистый аллиль образлется при обработкъ безводнаго глицерина іодомъ и фосфоромъ:

Тринодгидринъ, который долженъ быль бы здась получиться, неустойчивъ; онъ тотчасъ же отщепляеть два атома пода, такъ что образуются іодистый аланлъ.

Акроленаъ получается язъ глицерина опцеплениемъ воды при помощи КНSO<sub>4</sub>):

здьек должень быль бы получиться СН $\perp$ С $\equiv$ СНОН, который однако сейчась же переходить въ СН $\parallel$  СН СН С $_{\Omega}^{H}$ , акроленнъ (136)

То дистый изопровиль получается при приливании воды къ субси глицерина съ фосфоромъ и годомъ. При этомъ, какъ промежуточный продуктъ, образуется пропиленъ ('H<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, который и выдъляется на самомъ дълъ, если въ субси изтъ большого избытка НЈ.

Присоединям НЈ (образующийся изъ юда, фосфора и воды) проимленъ даеть іодистый изопролиль:

## CH,-CH-CH,+HJ-CH,-CHJ-CH,

Дійствіе глицерина на щавелевую кислоту представляєть обычный способъ полученія муравьнию й к и с то ты (88). Мы только что сказади, что при совм'ястномъ пагръвании этихъ веществъ выдаляется СО, и образуется муравьиновислый эфиръ глицерина. Изъ посл'ядинго получается при обмыливаные муравьиная кислота и снова образуется глицеринъ. Очень цълесообразио производить это обмыливаные прибавленіемъ повыхъ количествъ пцавелевой кислоты (С.Н.О<sub>4</sub> + 2H О), кристаллизаціонная вода которой производить расщепленіе сложнаго эфира; муравынная кислота отгоняется. Возстановленный при этомъ глицеринъ съ новой порцей щавелевой кислоты снова даеть мо по ф о р м и пъ ст. е, муравынновислый сложный глицериновый эфиръ), который прибавлениемъ новой порція щавелевой кислоты снова обмыливается и г. д., такъ что при помощи п'якотораго количества глицерина можно перевести въ муравыніую кислоту пеограниченное количество пцавелевой кислоты.

159. Глицеринъ въ форм'я сложныхъ эфировъ встрѣчается вт природѣ въ очень большихъ количествахъ (глицериды). Животные и растительные жиры и масла суть глицериды высшихъ жирныхъ и оленновой кислотъ. Изъ этого материала обмыливаньемъ получаютъ глицеринъ и жирныя кислоты (91, 105).

Обратно, жиры могуть быть получены изъ глицерина и жирныхъ кистотъ синтетическимъ путемъ. Напрямъръ, гристе аринъ получается нагряваниемъ глицерина съ избыткомъ стеариновой кледоты при 200° до тъхъ поръ, пока совершенно не прекратится чадълечие наровъ воды.

Многіе жиры горкнуть, т. е. посль долгаго храненія пріобрытакоть своеобразный неприятный запахь и выхсь. Это обусловливается окислиощимь двйствіемь воздуха, усиливаемымь двйствіемь свыта. Ито пепредыльныхь жирныхь вислоть тогда образуются другія съ меньшимь числомь атомовь углерода въ частиць, которыя и обладають пецірятнымь запахомь и вкусомь.

160. Глицеринъ примъняется для многихъ техническихъ цълей, главшымъ образомъ для получен в отгротлицерина. Послъднее на ваше невърно, такъ какъ это важное взрывчатое нецество представляетъ собою азотнокислое соединеніе глицерина:

CHO-NO<sub>2</sub>
CHO-NO<sub>2</sub>

и слъдовательно вовсе не нитросоединеніе (75). При обмыливаныя щелочами интроглицеринъ даеть глицеринъ и азотнокислую соль металла.

Нитроглицеринъ получается при обработкъ глицерина смъсью концентрированной сърной кислоты съ дымящейся алотной, влятыхъ въ опредъленномъ отношенін, при спльномъ охлаждении Если по истечении иъкотораго времени вылить полученную при реакции смъсь въ воду, то интроглицеринъ выдъляется въ видъ густой маслянистой жидкости, очищаемой промываниемъ ся водою Въ совершенио числомъ видъ нитроглицеринъ самъ собою не разлагается. Онъ обладаетъ слабымъ ланахомъ и производитъ легкую головную боль.

Жидкій китро тикернал не одится для технических в целей. Поэтому сто сметаниванть со неском в получанть таким в образом в технофекция мас у ти намит в состоящих объемовенно изъ 75° опетро гиперина и 25°, песку Растворенем в пескольную тройстовы кол опевой ваты тм це людова ил на проглащерине по учантя застичную мас у рему чти студени который сметь преды влиамитом в опремущество что го и в одаваче оставляеть чость себя пикажих в перцых в остатковы Верыва динамита происходить очен быстро тостому она совершение веграм выми в средский пак ружей, таки каки оны не смо узы вы ермать развиваемое иму быстро ливы нак щееся дависте. Онь дый-твуетт какы говорять, "бразавное" пробинамы образомы

### 3. Четырех - и болѣе атомные спирты.

161 фритритъ СН.ОН-СНОН СНОН-СНДОН является единственнымъ четырехатомнымъ спиртомъ, встрѣчающимся въ природѣ въ свободномъ состояния. При нагрѣваніи этого спирта съ юдистымъ водородомъ получается пормальный вторичный юдистый бутилъ:

## CH CHJ CH CH.

еледовательно, сипрты этоты имаеть пормальную цыпь.

Изъ пятнатомныхъ спиртовь следуеть указать на арабитъ и ксилитъ, представляюще стереоизомеры. То же самое приходится сказать и о двухъ шестнатомныхъ спиртахъ дулцитъ и манцитъ, которые оба встръчаются въ природъ Формула ихъ СП (О., Всь опи, какъ ото показываетъ ихъ реакци возстанов тени юдистымъ водородомъ, имъ ютъ пормальную угтеродиую цъпъ, такъ какъ при этомъ получаются, какъ и у эритрита, пормальныя вторичныя галоидопрои водныя. Искусствейнымъ путемь эти спирты могутъ быть получены возстановленияхъ соотвътстиующихъ альдегидовъ и кетоновъ. Почему ихъ считають стереонзомерами, будетъ доказано позже (219) Здъсь мы удовольствуемся замѣчанемъ, что въ этихъ многоатомныхъ спиртахъ существують асимметричные атомы утлерода, которые въ инжеслъдующихъ формулахъ напечатаны куренвомъ.

# СН ОН СНОН СНОН-СНОН СН.ОН арабить и ксилить

# СН,ОН СНОН СНОН-СНОН СН,ОН узыцить и манить

Спярты высшей атомности обладають общимы свойствомы врепятствовать осажденю солей міди жельза в пр при усреднени растворовы вдкими щелочами Наприміры растворы сфриокислой міди смілнацный съ глицериномы, не дасть эть вдкаго кали осадка лядрала окиси мідц Это поконтся на заміщени водорода тидроксильной группы вы спирты медалломы, велідствие чего получается растворимое медал ическое соедиценіе Слідовательно, кислотивыя свойства гидроксила почти совершенно отсутствующия у одноатомнымы спиртовы, значительно усиливаются при идкоплеши такимы группы вы молеку і Способность образовывать такія метальні ескія соединенія присуща не только многоатомнымы спиртамы, но и многимы другимы тіламы, содержащимы нісколько тидроксильнымь группы.

# 1V. Многоатомныя соединенія, содержащія галондныя, гидроксильныя, нитро- или амидогруппы,

162. Изъ многочи сенныхъ соединеній, относящихся сюда, мы раземотримъ лишь иткоторыя. Вообще о нихъ можно сказать, что ихъ химическій характеры опредъляется тъмъ какую изъ вышеназванныхъ группъ опи содержать.

Соединентя, у колорчув гидродсильная групца и гадоидь стоили бы у одного и того же атома углерода, пеняйстны

Въ тъхъ съучаяхъ когда пудяю ожадать ихъ образованія сейчасъ же происходить отщей јеніе галондоводорода и получаются альдегиды или кетоны. Но мы уже много разъ вихі ш, что производиня предъльныхъ углеводородовъ производится оть соединений которыя сами по себѣ неизвъстны, напримъръ, оть оргозфировъ (155). Такъ же и здѣсъ, тогда кикъ соединения  $R = HC \begin{pmatrix} C \\ OH \end{pmatrix}$  неизвъстны, существують тъла типа

R—HC СТ ОС H . это хлоропроизводныя эфировъ Lели въ этиловый эфирь процускать хлорь при охлаждени и въ темнотъ (во избъяжие взрыва), то водородъ замъщается хлоромъ; одножамъщенный продукть имбетъ строеніе:

CH CH, O CHCI CH.

что можно доказать разложеніемь его при номощи сърной кислоты; именно, при этомъ присоединяется одна частица воды и получается спирть, альдегидь и соляная кислота;

Соединенія съ галондомъ и гидроксиломъ у различныхъ атомовъ уплерода получають частичнымъ замъщениемъ гидроксиловъ въ многоатомныхъ спиртахъ галондомъ. Такія соединенія вообще обозначають назвиемъ галондомъ. Двухлоргидринъ глицерина стищерина стищерина въ уксусной кисло- (ОН) получають, насыщая растворъ глицерина въ уксусной кисло- гъ улороводородомъ. Онь имъеть симметричную формулу.

### CH.Cl-CHOH CH Cl,

такъ какъ получаемое при этомъ вещество отличается отъ двухлоргидряна, получаемато присоеданениемъ удора къ алгиловому спирту и который вел'єдствие этого долженъ им'єть формулу.

### CH,OH-CHCI-CH,CI.

Ири обработки двухлоргидрина ъдкимъ кали получается эпихлоргидринь, который выражають формутой.

Динитросоединентя съ двумя интрогруппами у одного углеровато актив пома первичное броминтропроизводное:

Эти первичныя ципитросоединения им\u00e4ють уарактеръ кислоть (291), такь какъ водоредь, стоящий у того же углероднаго атома, съ которымъ связаны и интрогруппы, очень легко зам\u00e4пцается метадломъ.

Дламины, вы которыхы обт амидамя группы стояты у различныхы атомовы углерода, получающимися при гнени мяса и т. д., они извъстым имъсть съ другими получающимися при этомы основными веществами поды названемы и томан повъ. Изы нихы слъдуеть назваты йадаверины (пентаметилендламины) NH (HaCH), СПрNH., и путресцины (теграметилендламины) NH (H, (CH), СНрNH., и путресцины могуты быть получены синтетически, дри чемы можеть быты установлена ихъ формула строенія.

Для синтеза, напримъръ, пентаметилендіамина исходять изъ двубромистаго триметилена. Вг СН<sub>2</sub>-СН, СН,Вг, который при обработкъ щанистымъ калемъ даеть ціанистый триметиленъ;

Это вещество возстановляется натріемъ въ кинящемъ спиртѣ, при чемъ обѣ ціанистыя группы переходять въ СП<sub>х</sub>NH<sub>2</sub> (85), т. е. подучается діаминь:

Если соляновислую соль пентаметилендіамина нагрѣть, то онъ отдаеть одну молекулу амміака и переходить въ п и п е р и д и пъ, который обладаеть свойствами вторичнаго насыщеннаго амина. Поэтому си на основанни другихъ причинъ, см. и 397) ему дають слѣдующую кольцеобразную формулу строенія:

$$\begin{array}{cccc} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{NH}_2 & \text{NH}_3 = \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2 & \text{NH}_3 \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{NH}_2 & \text{NH}_3 = \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2 & \text{NH}_3 \\ \end{array}$$

Тетра- и триметилендіаминь дають при нагріваніи аналогичныя соединенія съ замкнутой цілью, но трудите, чімь пентаметилендіаминь: этилендіаминь, напротивь, такихь соединеній не даеть.

Тъло, одновременно являющееся спиртомъ и аминомъ, холивъ С<sub>х</sub>Н<sub>15</sub>О<sub>3</sub>N слъдуетъ упомянуть вслъдствие его филологическато значения; онъ очень распространенъ въ растительномъ мірѣ. Его строенце устанавливается на основани синтела его изъ триметиламина и окиси этилона въ водномъ растворѣ:

$$(CH_3)_1N + CH_2 \cdot CH_2 = (CH_8)_3N = (CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 \cdot CH_$$

Холинъ ввлиется составной частью очень стожныхъ соеданений, наяванныхъ лецитинами, которыя одержатся въ мозгу, въ вичныхъ желткахъ, во мносихъ кислотахъ и т. д. Они состоятъ изъ слицериноваго офира фосфорной кислоты (глицеринофосфорной кислоты), который по сидроксильнымъ группамъ лерификованъ нальмитиновой, стеариновой и оленновой кислотачи и у котораго ст. остаткомъ фосфорной кислоты ввлант хотинъ. Существуютъ различны лецитины, вфромино, и такие, которые содержатъ въ своей молекулъ не одну только итъ названныхъ вислетъ, а больше. Вт природъ всегда встричаются смфси. При обработкъ баритовой водой окі ра падаются на холинъ, назва ныя жирама кислоты и глице рияовый фиръ фосфорной кислоты. Эфиръ дото, со ласувщийся съ форкулой

CH<sub>2</sub>OH CH<sub>2</sub>O-PO(OH)<sub>2</sub> «редий углеродный атэмь которой асимметричесь оптически активень. Лецитинъ, который тоже оптически активень имбла бы тосда формулу

у П. В. и. В., —остатки кирность кислоть. Лецитивы делю раствориются из спиртъ
и тру по-въ эфиръ Оза дажть соли какъ съ введотами такъ и со ъцелочами,
что и выражается данной структурной формудой.

#### Многоосновныя кислоты.

## Предъльныя двухосновныя нислоты, С, Н<sub>2n-2</sub>0,..

163 Изъ большого количества изомерныхъ кислотъ  $C_nH_{a}(COOH)_2$  съ различными положениями карбоксильныхъ группъ, которыя возможны по теория, по многичъ причинамъ наиболѣе важными являются тѣ, въ которыхъ карбоксильныя группы находятся у конечныхъ атомовъ углерода, т. е.  $\omega$ - $\omega$ -кислоты (154). Поэтому преимущественно онѣ и должны быть разсмотрѣны.

Обычный способъ полученія двухосновныхъ кистоть данъ уже способомъ полученія кислоть одноосновныхъ. Такъ, онф получаются окислешемъ соотвітствующихъ гликолей и альдегидовъ и обмыливаньемъ динитриловъ: но все же для многихъ изъ этихъ кислотъ даны особые способы образованія.

#### Физическія и химическія свойства

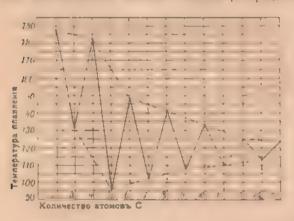
164. Эти кислоты представляють собою хорошо кристаллизующися тъда. Члены болже чемъ съ тремя атомами углерода въ частице могуть перегоняться безъ разложения, однако много изъ нихъ отщенляють воду, если перегонка производится при атмосферномъ давления.

Точка плавления членовъ этого ряда проявляеть тѣ же особенности, что и у предѣльныхъ кислоть (87), именно, что члены съ чет и ы м ъ числомъ атомовъ углерода въ частицѣ имѣютъ высшую точку плавиния, чѣмъ ближайше сосѣдые члены съ и е чет и ы м ъ числомъ атомовъ углерода:

Названіе	Формуда	Точка плавл.		воды растворяють				
Паветеная киел.	CO,H CO,H	189°	he sky mich	10-2	в1 сов.	част	пра	20°
Magonosas	со,н си,со,н		132	139, 57	20		64	15
Яптара ая	CO, H (CH, ), CO, H		183	7,14	_	~	n.	14 3
1 дотареная	CO, H(CH, ), CO, H		98	80,3	**		-	11
Адиппиновая	CO, HcCH, CO, H		153	141		en.		15
Пимельновая	CO, Rich, CO, H		105	4,1			ls.	20
Пробьован	CO, Hat Hay CO, H		141	0.14	2 7	-	13	15,
Авеланновая	CO, H CH, ,CO, H		107.5					
Себаннован	содисирусо и		134,5	0.1	-	=	-	17
Нопандикарсововая	CO,H (CH,), CO,H		110					
Декаметилендикар- боновая	CO,H-(CH,),CO,H		125					
Брасси тонан	CO, HaCH, CO, H		112					
Додекаметиленди- карбоновая	CO <sub>2</sub> H(CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> CO <sub>2</sub> H		123					

Изъ нижеприведенной таблицы графическаго изображенія точекъ плавленія (фиг. 33), ясно видно, что точки плавленія кислоть съ четнымъ и нечетнымъ числомъ атомомовъ углерода въ частицѣ все болѣе и болѣе сближаются по мѣрѣ увеличенія числа атомовъ углерода въ частицѣ.

Особенность подобнаго рода проявляють и иткоторыя другія физи ческія постоянныя этихь кислоть, что касается ихъ растворимости въ вода, то она видна изъ послъдняго столбца таблицы. Растворимость кислоть съ нечетнымъ числомъ атомовъ углерода въ частицъ гораздо больше



растворимости кислоть съ четнымъ числомъ углеродныхъ атомовъ в падаетъ (какъ всегда) съ возрастаніемъ ихъ числа какъ въ четномъ, такъ и въ нечетномъ ряду.

Пдавелевая кислота гораздо сильнее выснихъ гомологовъ, что видно по ихъ постояннымъ диссопіаціи.

**Нменно** K для щавелевой кислоты около 10.0, для малоновой 0,163, для янтарной -0.0065; у остальных кислоть эта постоянная имфеть

везичниы, которыя съ увеличенимъ числа атомовъ углерода въ частицѣ становятся все меньше, но представляютъ величины того же порядка, что и у только что налванной постѣдней кислоты.

По мере того, какъ карбоксильныя группы отодвигаются другъ отъ друга, кислоты становится все слабее.

## Щавелевая вислота С H O, +2H O.

165. Между щавелевой и муравьний кислотами существуеть генетическая зависимость можно получить какъ муравьниую кислоту иль щавелевов, какъ и паобороть щавелевую иль муравьниой. Если нагрідъ муравьниокие най калій или натрій, то иль сидавленной массы выділяется водородь и образуется каліская или патрієвая соль щавелевой кислоты;

Обратный переходъ отъ щавелевой кислоны къ муравынной, обычный способъ получения муравынной кислоты, одисань уже въ п. 157.

Павелевая кислота получается окисленіемъ органическихъ соединеий акотной кислотой: она получается, напримітръ, при нагріванни сахара
съ акотной кислотой Технически она получается силавленіемъ одинокъ
съ іздкимъ кали. Какъ промежуточный продукть, при этомъ получается
соль муравьнной кислоты, которая при дальнійшемъ нагріванни, выділяя водородъ, переходить въ соль щавелевой кислоты. Послії охлаждення
плакть выщелачивается водою и кът полученному щелоку прибавляется
и шестковое молоко (гидрать окаси кальція), при чемі выпадлеть щавелепокислый кальцій, который при разложени стриой кислотой дасть свободную щавелевую кислоту.

Другими способами получения щавелевой кислоты, представляющими теоретический интересъ, являются даистие углекислоты на калии влы натрии при температура около 360 и обмыливание циана CN-CN (251).

И авелевав кислота содержится во многих врастениях г, превмуществению вът кислицъ (охайз acetosella) и щавель ститиех асеtosa) въ видъ кислои кальной соли, въ большинетвъ же растений въ видъ щавелевокистато кальци. Она кристаллизуется съ двуми частицами кристаллизаціонной воды, которая уже при ЗО' начинасть медленно выдъляться. Безводная кислота можеть возгоняться при осторожномъ нагръвании, но если пагръвать слишкомъ сильно, то она разлагается на СОДО, и Н.О. Такое же разложение происходитъ, если растворъ ураниловощавелевой соли подвертнуть дъйствио солиечнаго світа, при этомъ происходитъ сильное выдъ-

леніе газовъ, состоящихъ иль СО.+СО. Эти же продукты ралложенія получаются при нагріванни съ концентрированной сърной кислотой Скорость атого разложення находится въ сильной зависимости отъ ничтожныхъ количествъ воды въ концентрированной сърной кислотъ и именно здъсь мы видимъ тотъ рідкій случай, что вода вредно влияеть на ходъ реакцій. Щавелевая кислота очень легко окисльству ся способность окисняться подъ дъйствиемъ хамелеона паходить примънение въ количественномъ анали съ; одна частица щавелевой кислоты требуеть для своего окисленія одинъ атомъ кислорода:

$$C_0H_0O_4+0 = 2CO_7+H_0O_8$$

Ить солей щавелевой кислоты въ вода растворимы только соли щелочныхъ металловъ. Какъ кислота двухосновная, щавелевая кислота можеть образовати кислыя и средния соли. Изифетны и такия соли, котогорыя образуются соединешемъ одной частицы кислой соли съ частицею кислоты. Именно такой солью является к и с тична я соль КНС,О<sub>4</sub>-Н С,О<sub>4</sub>-2Н.О. Извастны многочисленныя двойныя соли щавелевой кислоты: изъ шухъ большинство солей щелочныхъ металловъ растворимы въводъ и примъняются при электролитическомъ анализъ

Изь двойных в сотей следуеть упомянуть о жеткансто даветевой соли ка ил, растворъ которой обращеть въ жеттый цвать, отгого что онь сотержить слежный топь, вароятно " $\text{Fe}(C_2O_4)_2$ " такъ какъ самъ топъ железа сообщаеть своимъ растворамъ слабое зетеное окращиванье. Эта сель обладаеть большой вожгановите вътоб способно тью и уготребляется въ фотографти какъ проявитель.

Не менtс важна же, твощаведевая со ів калія  $K_3 Fe(C_2 O_4)_a$ , которая растворяется вы водт съ аслевыя в окраливальнем и полому втроятно, содержить сто в нью то съ  $Fe(C_2 O_4)_a$  ." Водный раствор в на соднечаюм в ект ть бы тро возстановля стоя  $2K_1 Fe(C_2 O_4)_a = 2K_2 Fe(C_2 O_4)_a + K_2 C_2 O_4 + 2CO_4.$ 

отим с койством в по выуются но платинотили Имен ю, если часовить фотографический чегативь на сумату сотержащую су двоивую сом то на тіх, мастахь, гді дайствует віть, гроизопість но плацовление ві междіную сом. Если затімь погрузить эту бумагу ві растворь платины то металіть осидеть только на тіхь містахь св. гді есть желізи топцаветевая соль.

Иль производных правеленой кислоты заслуживаеть упоминанія криста і тическій сложный для ист и до вый эфирь съ точкою плавленія 54°, употребляемый для полученія чистаго метиловаго спирта; перекристаллизаціей его можно легко очистить и затімь обмыливаньемь получить метиловый спирть. Сложный діэтиловый эфирь жидокъ. Оба эфира получаются очень легко перегонкой раствора безводной правеленой кислоты въ соотвітствующемь спирть.

Діамидъ И, NOC-CONH, оксамидъ, представляеть собою тьло, почти перастворимос въ водъ, сипртв и эфиръ, которое выдъляется при приливањи амміака къ раствору діэтилщавелеваго эфира въ видъ кристаллическаго осадка.

Монамиды двухосновныхъ кислоть посять название аминокислотъ. Монамидъ щавелевой вислоты CONH<sub>3</sub>-COOH называется слъдовательно оксаминовой в ислотой. Она представляеть собою кристаллическую массу, грудно растворимую въхолодной водъ и нерастворимую въспиртъ

## Малоновая нислота, СО,Н СН, СО,Н.

166. Строение этой кислоты дается синтезомъ ся язъ хлоруксусной кислоты. Последияя при кипячении съ щанистымъ калимъ даетъ цацуксусную кислоту, которая въ свою очередь при обмыливаныя нитрильной грунпы переходить въ малоновую:

Малоновая кислота очень легко растворяется въ водъ (см. таблицу въ п. 164). Нагрътая немного выше точки плавления, она даеть частицу СО, и переходить въ уксусную кислоту:

## COOH-CH, COO H =CH, COOH+CO,

Опыть показываеть что всв соединения, содержащія двв карбоксильных в группы у одного и того же агома углерода, отщепляють при нагръваніи частицу (1).

Изъ сложных в эфировъ малоновой кислоты важиве другихъ д iэтиловый эфиръ, такъ какъ онъ служитъ для многихъ синтезовъ

Онъ представляють собою жидкость съ слабымъ запахомъ, кипить при 198 п имъстъ удъльный въсъ 1,061 при 15. При дъйстви натрія выдъляется водородъ и получается твердан масса, при чемъ одинъ атомъ водорода малоноваго эфира замъщается натріемъ. Это соединеніе имъстъ строеніе:

что можно видѣть при дъйствии галондопроизводныхъ насыщенныхъ услеводородовъ. Именно при этомъ получается галондная соль натрия и сложный афиръ, который при обмыливаные даетъ гомологъ малоновой кислоты, напримъръ:

### C.H., J+Na CH(COOC,H) = CH, CH(CO.C.H,),+JNa.

Если вибсто одного атома нагрія на молекулу малоновоэтиловаго эфира дѣйствують два атома, то обмѣниваются два атома водорода—и всегда изъ метиленной группы, дѣйствуя на полученное двунатріевое соединеніе двумя частицами подопроизводнаго предѣльнаго углеводорода, мы можемъ замѣнить атомы натрія предѣльными углеводородными радикалами и при обмыливаньи снова получимъ гомологъ малоновой кислоты:

$$\begin{array}{cccc} CO_{*}C^{*}H_{5} & & CO_{*}C^{*}H \\ C^{*}Na_{*} + 2J & C^{*}H_{5} = 2NaJ + C(C_{2}H_{5})_{2} \\ CO_{*}C_{*}H_{5} & & CO_{*}C_{*}H_{5} \end{array}$$

Такимъ путемъ можно ввести и различные углеводородные радикалы. Если напримъръ однонагрієвое соединскіе малоноваго эфира обработать спачала юдметиломъ, то получится эфиръ метилуалоновой кислоты. Онъ снова дастъ натрієвое производное, которое при дъйствін юд-этила даєтъ метилятилмалоновый эфиръ.

Какъ видно изъ этихъ примъровъ, исходя изъ малоновате афира, можно получить больное количество двухося овиныхъ кислотъ. Такъ какъ всѣ эти кислоты содержать двѣ карбоксильныя группы, соединенныя съ однимъ и тѣмъ же атомомъ уттерода, и имѣютъ общее съ малоновой кислотой свойство выдѣлять при нагрѣвании немного выше ихъточки плавления углекислоту, то синтезъ эфировъ малоновой кислоты можетъ также служить и для получения одноосновныхъ кислотъ. Такъ, напримъръ, при пагрѣвании метилэтилмалоновой кислоты, при отщеплении СО, получается метилатилуксусная кислота, структура которон согласуется съ активной валеравовой кислотой (51):

$$\begin{array}{c} \text{COOH} & \text{COOH} \\ \text{CH}_3 \cdot \dot{\mathbb{C}} \cdot \mathbb{C}_2 \text{H}_5 = \text{CH}_3 \cdot \dot{\mathbb{C}} \cdot \mathbb{C}_2 \text{H}_5 + \text{CO}_3 \cdot \\ \dot{\mathbb{C}} \text{O}_2 \cdot \text{H} & \dot{\mathbb{H}} \end{array}$$

На практикъ ее раздъляють на два активные наомера.

Стедовательно, эфиры малоновой кислоты представляють прекрасный исходный матеріаль для синтела сложныхъ кислоть, и примеры этото мы еще увидимъ.

Практический со эсобь састета стожных вофировь из добовой кислоты Работу ведута почти все та по сайтеющему рецепту с возный офирт малоновой кислоты менивается съ 1 жививалситом в отплата нагрия в тобу, омы спиртовомы растворі. Кы стей свіси прабавляють 1 грамит-молетуту тачнаго і депроизночнаго дряділнаю утлево орода и нагрівають съ обраго ли в хо о дильчикомы на водяной бані до тіхы перь, вока жидкості не перестанеті даваті почимо реакцію. Затіжь отговляті спирть, а кы остатку прибанляють воды, ци чемь Кай растворается, и наміщеннай малоновым фирт выділисленя, висі на лянистой жидкости, такь что е о можно при пемоная ділительной водотки підіните о в остальной жидкости. И югда водный растворы выділяють ображення и відіните растворі выділяють ображення хлористымы кальціємы, фирь отгоняєтся и відаключеніе продукть очищаєтся переговкой.

Если нужно ввести два одинаковых о селеводородных градикала то беруть 2 эквивалента этимата натры и 2 грамит-мозокулы юдопроизводнаго услеводородо если должны быть введены двт различных группы, то операция ведуть пос здовательно два раза.

Закись утверода. При медленной перегоных малонова о эфира нада пятномнено фосфора, награтой до 300° происходить сладующая реаким разложения

$$CH_{2}(CO_{2}C_{3}H_{5})_{2} = 2C_{2}H_{4} + 2H_{2}O + C_{3}O_{3}$$

гтому способу толучения должно имать строение Соезинение по-



Это газъ съ чрезвычайно разлимь зачахомь, концентирующийся въ жидкость, кипящую щля 47°. Съ волов быстро даетъ снова малоловук кислету Пеотому закисъ услерода долкиа разематривать и макъ двойной ангилридъ матоловой кисдоты. Ея

дыйствительный анги фидь (Н3 'О колорый аналогичень авгицидамы кислоть, со-

мологичных в валоновой кислотт, до свять поры испователь-

# Янтарная вислота СООН-СН,-СН,-СООН.

- 167. Эта киелота кристаллизуется и плавится при 1822. Въ холодной водъ она растворима мало тем, таблицу въ и 164), содержится въ янтаръ, бурымъ углямъ и во миогимъ растениямъ. Синтетически получается следующимъ образомъ:
- 1) Изъ бромистаго этилена. При обработки планистымы калимъ онъ переходить въ ціанистый этиленъ NC+CH, CH, CN, который при обмыливаньи даеть янтарную кислоту.
- 2) Изъ малоновой кислоты. Мононатриевое произволное малоноваго общивается съ сложнымъ дорожеленымъ эфиромъ, при чемъ получается сложный эфирь этантрикарбоновой кислоты:

$$\begin{split} (CO_{2}C_{1}H_{1})_{2}\cdot CH & Na + C1 \cdot CH_{2}\cdot COOC_{2}H = \\ & NaC1 + (CO \cdot CAI) \cdot CH_{2}\cdot CO_{2}C_{1}H_{5}. \end{split}$$

Получаемая обмыливаньемы этого эфира этантрикарбоновая кислога при нагръвани пемного выше ея точки плавления отщенляеть (О. и даеть янтарную кислоту:

# Электросинтезъ двухосновныхъ и другихъ нислотъ.

168. Если эфириля соль двухосновной кислоты въ водномъ растворв подвергается дъйствио электрическато гока, то юнъ металли стремизся къ катоду, а іонъ кислоты-къ аноду:

Катіонъ Аніонъ С.Н ООС-СН -СОО В Валій-этикивововий эфирь

Но этотъ ашопъ пеустойчивъ, онъ распадается на CO, и С.Н.ООС СН, два последнихъ остатка соединяются, вследствие чего въ даиномъ случав получается сложный эфирь янтарной кислоты;

> CHOOC-CH, CH COOCH, Динтиловый эфиръ янтарной киса.

Этимъ способомъ можно получать высшія двухосновныя кислоты паъ низшихъ.

При этомъ нужно брать анодъ очень маденький, чтобы получить большую и лот но сть тока: подъ илотностью тока подразумфваютъ количество тока, приходящееся на единицу илощади электрода. Такъ какъ концентрація анюновъ, которые стремятся разрядиться у анода, экпивалентна силѣ тока (въ амперахъ), то большая илотность тока производить конечно накопленіе у анода большого количества разряженныхъ анюновъ, которые вслѣдствіе этого легко могутъ вступить въ реакцю между собою.

Этотъ синтель двухосновныхъ кислотъ является обобщениемъ синтеза, производявшагося К одъбе еще на полстолътия раньше. Именно, онъ наблюдалъ, что растворъ уксусновислаго калия при электролизъ даетъ этанъ:

Кромѣ этого обобщения электролиза Кольбе, сдѣлано еще много другихъ обобщеній, о которыхъ можно сказать лишь слѣдующее: если подвергнуть электролизу растворъ, содержащій соль одноосновной жирной кислоты и эфирную соль, то на анодѣ получается сложный эфирь односновной кислоты:

СП, СО, К+К О,С. СН. СН, СО,С.Н,  $\rightarrow$  СН, СН. СН, СО,С.Н. уксусновиса. кал

# Образование ангидридовъ двухосновныхъ нислотъ

**169**. Щавелевая и малоновая кислоты неспособны образовать антидриды (см. все же п. **166**); янтариан С<sub>4</sub>Н О<sub>4</sub> и глутаровая С<sub>5</sub>Н<sub>2</sub>О<sub>4</sub> къ этому очень склониы.

Образованіе ангидрида состоить въ отщепленій одной молекулы воды изъ одной молекулы двухосновной кислоты, что можеть быть доказано опредвленіемъ молекулярнаго втса ангидридовъ:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{2}\text{-COO}|\text{H} \\ \text{CH}_{2}\text{-CO}|\text{OH} \\ \text{CH}_{2}\text{-CO}|\text{OH} \\ \end{array} = \begin{array}{c} \text{CH}_{3}\text{-CO} \\ \text{CH}_{2}\text{-CO} \\ \text{CH}_{2}\text{-CO} \\ \text{CH}_{2}\text{-CO} \\ \end{array} > 0 + \text{H}_{2}\text{O}.$$

Ангидридъ глутаровой кисл.

Раствореніемъ въ водѣ эти ангидриды довольно быстро снова превращаются въ двухосновныя кислоты.

Затыть для янтарной кислоты извыстень еще сукциинмидъ СН.—СО NH, въ которомъ есть также замкнутая цывь услеродныхы

атомовъ. Его получають при быстрой перегонк'я янтарновислаго аммонія. Следовательно, если углеродная ціль состоить изъ четырехъ или пяти атомовъ, то конечные атомы ея легко вступають въ реакцію между собою; при более короткой ціли взаимодійствіе происходить трудите или вовсе не имбеть міста, Аналогичныя явленія мы уже встрічали (156) при отщешенни воды оть юю'-гликолей и (161) при отщешленни амміака оть юю'-діамінювъ. Вообще эта реакція идеть очень легко при углеродной ціли иль четырехъ или няти атомовъ и не идеть (или ведеть къ образованно очень неустойчивыхъ соединеній), если ціли короче. Дальше мы найдемъ еще много приміровь, подтверждающихъ это положеніе. Мы сможеть довольно удовлетворительно объяснить это замісчательное явленіе, если допустимъ, что оно обусловливается направленіемъ единицъ сродства въ пространствъ.

Въ п. 53 мы исходили изъ того, что четыре единицы сродства угле-

роднаго атома направлены къ угламъ правплънаго тетраздра, въ центръ

котораго находится атомъ углерода Если два углеродныхъ атома связаны другъ съ другомъ, то можно представить, что единица сродства одного атома, будучи продолжена, совпадаетъ съ направленіемъ единицы сродства другого атома (фиг. 34). Если мы имъемъ цъпъ изъ трехъ и болье атомовъ, то расположение ихъ единидъ сродства въ пространствъ представится фигурами 35, 36 и 37.

Нав фигуры 36 видно, что конечныя единицы сродства нормальной ціли изв четырехъ углеродныхъ атомовь приближаются другь къ другу, я что приближене это еще больше въ ціли изв пяти атомовь (фиг. 37). Поэтому оба конечные атома углерода имінотъ возможность вступить выреакцію между собою.

Извъстны изкоторыя соединены, какъ, напримъръ, окись этилена съ замкичтой ціянью изъ двухь только атомовъ углерода. СП, СН,

Фиг 34 доказываеть, что единицы сродства въ такоуъ случай должны сально персцвинуться изъ своего первоначальнаго положенія, чтобы замкнуть цізнь. Опыть показываеть, что тізла такого рода очень легко разлагаются вновь, какть эго в нужно было ожидать на основании "теоріи напряженія" Байер в (129).

Обмыливаные сложныхъ эфировь двухосновныхъ кислотъ.

Опытъ показалъ, это обмыливанье происходить постепенно, т. с. сначала образуется соль сложнаго эфира (эфирокислоты), а затъчъ она подвергается дальнъйшему обмыливанью. Особенно ясно видно это на малоновыхъ эфирахъ, при чемъ обмыливанье происходитъ стъдующимъ образомъ:

$$\begin{array}{c} \text{If } CH_2 < \frac{\text{CO}_2\text{C}_1\text{H}}{\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5} + \text{NaOH} = \text{CH}_2 < \frac{\text{CO}_2\text{Na}}{\text{CO}_2\text{C}_1\text{H}_5} + \text{C}_2\text{H}_3\text{OH}, \\ \\ \text{СО}_2\text{C}_2\text{H}_3 + \text{NaOH} = \text{CH}_2 < \frac{\text{CO}_2\text{Na}}{\text{CO}_2\text{Na}} + \text{C}_2\text{H}_3\text{OH}, \\ \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_3 + \text{NaOH} = \text{CH}_2 < \frac{\text{CO}_2\text{Na}}{\text{CO}_2\text{Na}} + \text{C}_2\text{H}_3\text{OH}, \\ \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{Na} + \text{C}_3\text{H}_3\text{OH} = \text{CH}_2 < \frac{\text{CO}_2\text{Na}}{\text{CO}_2\text{Na}} + \text{C}_3\text{H}_3\text{OH}, \\ \\ \text{CO}_2\text{C}_3\text{Na} + \text{C}_3\text{H}_3\text{OH}, \\ \\ \text{CO}_3\text{C}_3\text{Na} + \text{C}_3\text{H}_3\text{OH}, \\ \\ \text{CO}_3\text{CO}_3\text{Na} + \text{C}_3\text{H}_3\text{OH}, \\ \\ \text{CO}_3\text{Na} + \text{C}_3\text{C}_3\text{OH}, \\ \\ \text{CO}_3\text{Na} + \text{C}_3\text{C}_3\text{OH}, \\ \\ \text{CO}_3\text{Na} + \text{C}_3\text{C}_3\text{OH}, \\ \\ \text{CO}_3\text{Na} + \text{C}_3\text$$

Ревиции 1 и 11 здась разко отличаются одна отъ другой, такъ какъ 1 протекаетъ приблизительно въ сто разъ быстръе П-й Поэтому, если къ 1 мол малоновой кислоты прилитъ 1 мол. NaOH (въ водномъ растворѣ), то очень быстро образуется эфирная соль, тогда какъ П реакція не идетъ Этого не происходитъ при другихъ эфирахъ, такъ какъ разность скоростей 1 и П реакцій не такъ велика Если, напр., прибавитъ къ 1 гр.-мол. NaOH 1 гр.-мол. янтарной кислоты, то главнымъ образомъ получается

эфирная соль, по вмѣстѣ съ тѣмъ и небольшое количество натріевой соли сукцина, при чемъ, конечно, часть эфира остается необмыленной.

### Непредъльныя двухосновныя вислоты.

**170.** Важивицими кислотами этой группы являются фумаровая и маленновая, объ ижьющия формулу  $C_4H_4O_4$ . Онв представляють собою объекть многочисленных висладований: на основании стереохимической пеории удалось прийти къ удовлетворительному объяснению ихъ изомерныхъ отношений.

Фумаровая кислота находится во многихъ растеніяхъ; напротивъ, маленновая еще не была найдена нигдѣ въ вить естественнаго продукта природы. Фумаровая кислота возгоняется при 200°, не плавясь, и трудно растворима въ водѣ, маленновая плавится при 130° и очень легко раствориется въ водѣ.

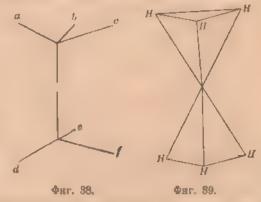
Объ кислоты могуть быть получены изъ яблочной кислоты СООН СНОН СП. СООН. Смотря по способу пагръвания, получается та или другая кислота. Если температуру очень долго поддерживать около 140—150°, то главнымъ образомъ получается фумаровая кислота; если же, напротивъ, быстро и энергично нагръвать выше, то при отщеплении воды получается ангидридъ маленновой кислоты, который, присоединия воду, снова легьо превращается въ фумаровую кислоту. Этимъ для объихъ кислотъ дается одинаковая формула строения;

COOH-CHICH COOH = COOH-CH CH-COOH.

# OHH

Она подгрывляется еще т\$мъ обстоятельствомь, что объ кислоты при обработкъ амальтамой натрія и водою дають ялтаримо кислоту присо-

единяя частицу НВг—дають мовобромянтарилю кислоту и при насравнани съ водою до высокой температуры объ переходять снова въ яблочную кислоту. Слъдовательно, объимъ кислотамъ нужно пришеать одинаковое строеніе СООН-СН=СН-СООН. Подобное извиерное видоизмъненіе мы видъя у кротоновой кислоты (143).

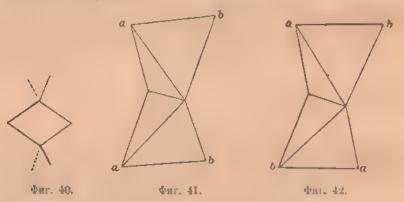


Раземотримъ же теперь ближе, какъ объясняетъ стереохимия такия отношения. По и. 169 представимъ себѣ простую связь между двумя атомами углерода въ видѣ изображения на фиг 38

Если вычертить полный тетраэдры, то простая связь представится въ видѣ фиг. З9. Если затъмъ допустимъ, что тетраэдры могутъ врапаться около простой связи, какъ около оси, то изомерия не можеть быть 
объяснена различнымъ положениемъ обонуъ тетраэдровъ по отношению 
другъ къ другу, въ дъйствительности такая изомерия въ соединеніяхъ 
С (abc)-С (def) не наблюдалась.

При двойной связи во взаимодъйствие вступлють четыре единицы сродства двухъ атомовъ углерода, что изображается фиг. 40 или фигурами 41 в 42. Свободное вращение тетраздровъ одного относительно другого болъе уже невозможно.

Легко видъть, что расположение группъ a и b можеть быть различно, такъ какъ на фиг. 41 одноименныя группы тежатъ по одну сторону, а на фиг. 42— на разныхъ.



Следующими схемами это можно представить проще:

Объ кротоновыя кислоты могуть быть соотвътственно этому представлены въ вилъ:

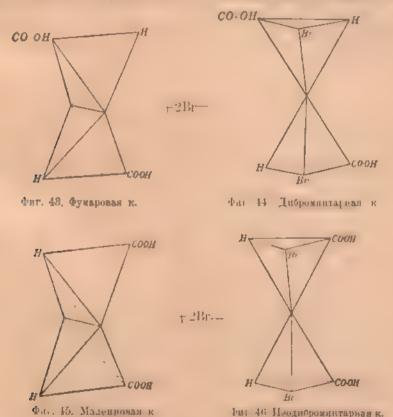
а фумаровая и маленновая:

Теперь является вопросъ: ьсторая изъ двухъ формуль, 1 и 11, выражаетъ одну и которая другую кислоту?

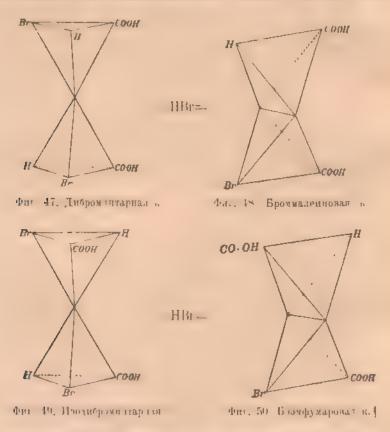
Маленновая кислота способна образовать ангидридь, фумаровая обть. При раземотряни объихь схемь видио, что во 11 карбокенльныя группы стоять ближе другь къ другу, въ 1 жс. наобороть, на самомы дальнемъ разетояни одна отъ другой Только въ кислоть съ формулого, 1 съ карбокенльныя сруппы стоять по одну сторопу, опѣ могут вступить во взаимодъйствіе другь съ другомъ:

$$\frac{\text{HC} - \text{CO OH}}{\text{HC}} \Rightarrow \frac{\text{HC}}{\text{HC}} = \frac{\text{CO}}{\text{O}} \text{O}$$

Отеюда еледуеть, что фумаровая кислота должна быть представлена формулой 1, а маленновая 11 Являєтся повый



вопросъ, соотвътствуетъ ли это допущение особеннымъ свойствамъ объихъ кислотъ Какъ сейчасъ будетъ показано, дъйствительно соотвътствуетъ. Бромы присоединяется какъ фумаровой, такъ и маленновой кислотами, но продукты присоединения брома различных фумаровая кислота даетъ трудно растворимую въ водъ дибромянтариую кислоту, малеиновая—гораздо болъе растворимую изодибромянтариую. Что здъсь должны получиться разныя кислоты, видно изъ разсмотръння фф. 43—46. Фигуры ди- и изодибромянтарной кислоть (фф. 44 и 46) ия



при какихъ вращенияхъ октаждовъ не совпадуть другъ съ другомъ; это еще ясиже видно при сравнеми фитуръ 46 и 47 послъдива фитура подучена изъ фит. 44 вращениемъ верхияго тетраждра около (вертикальной) осв фитуры, тогда какъ нижий тетраждръ оставался неподвижнымъ. Согдаено и. 53 эти схемы представляютъ изомеры. На моделяхъ (52, примъчвийе) это можно раземотрътъ, конечно, еще ясиъс. На фит. 44 49 можно видътъ и то, что въ изокислотъ И, Вт и СООИ у обоихъ углеродныхъ атомовъ расположены по порядку слъва направо, а у другой кислоты (фит. 47) у нижияго атома углерода также слъва направо, а у верхияго справа налъво.

Если отнять у дибромянтарной (ф. 45) кислоты одну молекулу HBr, то получится кислота формулы COOH-CH:CBr COOH (ф. 48), которая легко переходить въ ангидридъ, и поэтому должна разсматриваться, какъброммаленновая кислота.

Если отщенить НВг иль изодибромянтарной кислоты (ф. 49)<sup>1</sup>), то она переходить въ кислоту, которая сама неспособна давать ангидрида, но при отщенлени воды превращается въ ангидридъ маленновой кислоты (см. ниже). Слъдовательно, это бромфумаровая кислота (фиг. 50).

Такимъ образомъ мы видимъ, что принятыя нами формулы строенія объихъ кислотъ учитывають ихъ химическоя свойства. Въ п. 198 мы подтвердимъ это на другомъ примъръ.

Маленновая кислота можеть быть ракичными способами преврацена вы фумаровую. Это можно произвести простымь нагрівваниемь маленновой вислоты выше ся точки плавленія въ теченіе изкотораго времени то же происходить, если маленновую кислоту смізпать при обыкновенной температурії съ концентрированными галондоводородными кислотами: то же получится, если концентрированный растворы маленновой кислоты смізпать съ бромной водой и выставить на солнечный світь, такъ какъ въ темнотії реакція идеть гораздо медленніве. Эти товый эфиръ маленновой кислоты слігдами юда превращается въ эфиръ фумаровой кислоты (лівдовательно, иль этихъ двухъ кислоть первая представляєть неустойчивое, а вторая устойчиюе видонзивненіе. Наобороть, фумаровая кислота при перегонкії превращается въ маленновый аптидридъ. О процессаху, лежащихъ въ основії этихъ перегруппировокъ, ябіть еще опредівленнаго представленія.

При то вко что утоминутом с превращени или перему 4 чалечновой каслоты вы румаровую при одному точьку нагріваци можну допустать, что у одного иль двухт видачних пройуди влане акомову устерода произудать обифнь яфстому между водородому к карбоксильной группой:

## Ацетилендинарбоновая вислота, СООН-С С-СООН.

171. Проета бытим и представить аводаю повываль ки поть с колиой трайной сватья видиется вщеги идикарбововальной ега. Еле предпечивано по си слособу оставовают дибромянстар ат кислота СООН-СПВг СИВг-СООН обрабатывается егиртольных в кали. Серебровал есть ся отдаеть двіл молеку ща  $\mathrm{CO}_2$  в превращиет я въвщетиженовое серебро

$$\mathrm{CO}_{\mathbf{z}}(\Lambda_{\mathbf{g}})\mathrm{C}(\mathbf{C})/\mathrm{CO}_{\mathbf{g}}(\Lambda_{\mathbf{g}}) \geq 2\mathrm{CO}_{\mathbf{g}} + \Lambda_{\mathbf{g}}\mathrm{C}_{\mathbf{g}}\mathrm{C}\Lambda_{\mathbf{g}}.$$

<sup>).</sup> Получается тімы же путемъ изъ фиг. 40, какь фиг. 47 изъ фи . 44

### Постоянныя сродства непредъльныхъ вислотъ.

172. Такъ же, какъ у одноосновныхъ непредъльныхъ кислотъ (141), постоянныя сродства у двухосновныхъ непредъльныхъ кислотъ больне, чътъ у соотвътствующихъ имъ предъльныхъ У явтарной кислоты К 0,00655, у фумаровой 0.093 и у малеиновой 1,17 Отсюда видво, какъ сильно влиетъ разстояне карбоксиловъ другъ отъ друга на силу этихъ кислотъ, Наконецъ, ацетилендикарбоновая кислота по ея ситъ годобия сърной кислотъ Слъдовательно, двойная и въ особенности тройнки связь усиливаетъ кислотивни характеръ.

У двухосновных в кис оты то мин рожене и ром хецить постепенно. Сияча а кис кто  $H_2$  \ расшее спет. и сди социруеть да  $H' + H \lambda'$  и только при дальні в исмыразведення происходить да вызнавая диссеціацья  $H \lambda'$  на  $H + \lambda''$ . При отожь оса вывает у удинительное различее с ида какь у одитх в кислоть втором толька по начинается телько тогла, к и да тервам почти сакончита, в, у других в кислоть вто ричнай тоничацы чачинается уже гогда, когда гервам голько что произошта на bb' у становается учествення вызависимости от в разстоявля карбоксиловы между собою именно тервый водородный атомы изначируеть тімь сильніе, а второй напротивь, тімь слабіте, чімь ближе стоять другы кін другу варбоксилы ня группы и наобороть.

Объяс ить это явлене очень легко, если мы допустимы, что элект, иче кли зарядь докализуется за карбоксиль. Одна изы этихы группы благоприя твуетт понизирование на другой точно такъ же, какъ это сдълала бы всякая отрицательныя группа,—и тымы сильные, чімы блиме опа стоить (178, 183). Но когда первий в догодый аточь онизировань, то уже гораздо трудиве отщенить водородь отъ о татьа ИА, ко-первыхы пстэму что инфющеся уже въ ралворі тогы водо рода препитствують попизации ПА, а во вторыхы потому, что отрицательный загряды отой группы своимы притяженіем в удерживаеть потожительный тогы водорода и, конеча в тымы спавыте чімы ближе стрицательный загять находится кы атыму водорода. Если, папротикь, раз тоние И и зар та ПА, ботьше, то сопротивье ніе, препитствующее втогой познавлін мельше, и топизация вс. Сдствіе стого про неходить лесме Отсюда слідуеть ватымы, что вторая конетапта дис оціация сла остатка ПА, бутеть тімы менеце, чімы болиме порван конетапта дис оціация сла остатка ПА, и набобороть.

173 Двухосновный каслогы ет втеколькими гройными связами вы молеку ит получены. Вал етром в изграцетилевдикарбоновой кислогы. Епспая каллевая соль ацетилевдикарбоновой кислогы при направания ет водой легко отщенанеть углевислоту и переходить во казлевую еоть произосной сислоты (145)

# KO,CCCCCO,H=CO,+KO,CCCCH.

Если издное производное той соли  $\mathrm{KO_2C}$ -С С с обработать раствором в касной кровяной соли то получается СъО и оба ки лотиме остатка соединяются образуи  $\mathrm{KO_2C}$ -С С С С С С  $\mathrm{C}_{\bullet}$  С дла цет и лен дикар бо и овую в ислоту Кистая соль этой кислоты снова легко отщепляеть СО, и издное производное получестой такими образомь одноосновной кислоты даеть при обработку красной кровяной солью снова СъО и тетра а цет и лен дикар Соло в ую кислоту

5KO°C C C°C C°C → KO°C°C C°C C°C C°C C C°C K°C

Эти соединен я очень неустойчивы они разлагаются, напримъръ, свътом 1.

# Трехосновныя мислоты.

174. Кислоты съ тремя карбоксильными группами у одного атома углерода неизвъстны. Извъстны только эфиры ихъ Сложный тріэтпловый афиръ метантрикарбоновой кислоты, наприм'юрь получается гри дъйстви улороугольнаго эфира на натриймалоповый эфиръ.

Ври обмыливаный этого эфира одновременно отщен летея СО, слъдовательно, вмъсто о кидаемой трехосновной кислоты, получается малоновая кислота Здѣсь мы свова встръчаемся съявленимь, что и веколько отрицательных к группъ не мотуть быть связаны съ однимъ атомомь углерода для карбоксильных втруппъ макспимумомъ являются двъ, возможныя у одного углероднаго атома.

175. Приміт че на того с трема нарбовентники принами у разтичных в теропика в атомонь менеть пункть пропант разнарбот свая кислота -одо трикарбалановал на лога оту выслоту телучають изъ трибром гидрана огработкой планетым в калемы и ооколиванием в полученного трицавтидрина

(воеогразный синтезъ многоосновныхъ кистотъ состоить въ присоединеъти эфира натріймалоновой кистоты къ эфирамъ непредальныхъ кислотъ, напримъръ, фумаровой:

$$\frac{N_{a}}{H_{C}(CO_{1}C_{2}H_{a})_{3}} + \frac{CH_{C}COOC_{2}H_{a}}{CH_{C}COOC_{2}H_{a}} = \frac{\frac{N_{3}(H_{1} \cap Q_{1}C_{2}H_{a})}{CH_{2}C_{2}H_{a}}}{\frac{(H_{1} \cap Q_{1}C_{2}H_{a})_{3}}{CH_{2}C_{2}C_{2}H_{a}}}$$

И адът снова ари обявливанън получають трикарбал иловую кислоту, т к отщепляется СО<sub>в</sub>.

176. Аконитовая кислота служить примерому непредельной треу остои ой кислоты. Ес получають на реваниям пимонной кислоты (198), при чем в мириняется вота. Аконитовая кислота лифеть формулу строе на

такть как в при возстановлении она даеть трикарбаллиловуя кислоту

# Галондопроизводныя инслотъ.

177 Галондопроизводныя кислоть могуть быть получены примо дійствиемъ хлора или брома на предъльныя жирныя кислоты. Но эта реакция идеть не гладко, напротивъ, очень легко получаются монобромкислоты, если бромомъ обрабатывать не самую кислоту, а ея бромангидридъ,

Эту операцію производять, прибавляя къ кислоть фосфоръ и бромъ; получающием PBr, обусловливаеть сначала образоване бромангидрида кислоты R-COBr, который при избыткъ галонда реагируеть дальше.

Нѣкоторыя кислоты, напримѣръ, триметилуксусная (СН<sub>4</sub>),-ССООН и тетраметилянтарная СОД-ССН<sub>4</sub>) -(СН ) -СО Н, по этому способу не бромируются. Възнихъ у 2-атома удлерода (т. е. у того, который непосредственно связанъ съ карбоксильной группей) нѣтъ водорода. Вообще, вышеука каннымъ способомъ бромируются только тѣ кислоты, въ которыхъ у этого утлероднаго атома есть еще водородь, и получаемыя при этомъ бромопро-изводныя суть α-бромкислоты Доказать это можно, переводя ихъ въоксикислоты, строение которыхъ, какъ α-соединений, можеть быть доказано другимъ путемъ (182).

Далынайшими способами полученія галовдеодержащих в кислоть являются: присоединеніе галовдоводорода или галовда къ непредальнымъ кислотамъ и дійствіе галовдных в соединеній фосфора на оксикислоты Іодопроизводныя кислотъ часто удобиве получать изъ ихъ хлоропроизводных нагрівнанимъ посліднихъ съ юдистымъ калемъ.

178. Съ введениемъ галонда, какъ показывають постоянныя диссоціацін, кислоты становятся значительно сильнѣе:

Навваніе.	Формула.	, K.
Уксусная кисл.	CH,CO,H	0,0018
Монох юрук успал	СИ,СГСО И	0,155
Мо тоброму возглаг	CH,Br CO,H	0,155
Моногодунсусная	CH,J.CO,H	0.075
Дихлорумустан	CHOL CO, H	5.14
Т, ихларуказеная	CB   CO H	121
Пропіоновам	CH, CH, CO, H	0,00184
В-Іодаропноновая	CH,J CH, CO,H	0,0090

Изъ этой таблички видно, что усиливающее дайствіе галоидовъ на кислоты убываеть отъ хлора къ брому и юду, и что съ введенемъ изсколькихъ атомовъ хлора кислотный характеръ сильно возрастаетъ, далес, что положение галоидиаго атома оказываетъ влиние, ибо въ то время, какъ юдуксусная кислота, въ которой атомъ юда находится въ а-положени, имъетъ постоянилю почти въ 32 раза большую, чъмъ уксусная кислота, постоянияя β-годопрошоновой кислоты, напротивъ, только въ 7 разъ больше постоянной прошоновой кислоты.

Обратно, и карбоксильная группа вляеть на галондъ настолько, что химическій характеръ моногалондныхъ кислотъ, главнымъ образомъ, опредътяется положеніемъ галомда по отношенію къ карбоксильной группъ.

2-галондныя кислоты при кинячения съ \$двичи щелочами, обмѣинвая галондъ на гидровендъ, гладко переходятъ въ 2-овсикислоты

β-кислоты при этихъ условихъ отщепляють галондоводородь и дають непредъльныя кислоты.

Чреавычайно своеобразно отзолине Влалендых в милоть къ углекислоих нагря. Если ихт нагрівать ст вой див растворонь постідняю, то изъ молеку в ихъ отвимается в полько адоптоводороду по виз ті принсходить отще г и зе СО, и голучается непа віщеннай уставоро в Бримірь

Натріевая соль С-метил-В-броивасляной кисл.

Наконецъ у-галовдныя кислоты летко опцентяють при кинячения съ водою или углекиелыми шелочами НХ, при чемъ получается особый классъ соединеній, лактоны (188):

### Хлоропроизводныя уксусной кислоты.

179. Монохлору клустая кистога СПА.С-СОН получается пра 174 твін хада за уклупую кистогу вы присут івля вещетва, способнаго передаваті хаорт вы каче івт как вого зітат стобетвому межеть діть грімфиона ефра. Она образуєть бе пвіттыє кристаты ст точкую планення 63°. Ди в трисха ору клуствая ки логы СІ,НС СООН и ССССОН зучие всего получать из хаорала. Тріх зору клустая ки лога малоностоянна в распалается уже при киняченій съ водою на углекивлогу и хаороформъ:

$$COI_{\bullet}$$
  $COOH = COI_{\bullet}H + CO_{\bullet}$ 

Ото слова стужить гриміром в того что вличение отринательных демен товь май груднь у отного атома у терода даета теу теймовам сома того и или.

# β-іодпропіоновая вислота.

180 Сна вибет: «Тто орог озачеле для цілій синтеза Сна представан еть свою стекловил нас (те натие кристалны излудатворних из холодов воді и плавит в при 82 Ве получакть присведи ешему тудоводорода ву акриловой инслот!

Вообще грясостипелье галентоводорода по и  $\mathbb{R}^{23}$ ) такт что галонды встветь кы 3-атому углерода. Строевте 3-годирочно-зовой кислеты и элеть быть доказано тереведения в ея вы янтариую ки догу по талующей схемі:

$$CNK + J \in H_r COOH \rightarrow NCCH, CH_r COOH \rightarrow HOOC-CH_r CH_r COOH,$$

# Нислоты сь итсколькими атомами галоида въ частицт.

181 Смотря по положенно галонднаго атома въ молекуль, можно ожизать различных в изомеровь. При присоединени галонда къ непредъльной кислотъ конечно, атомы галонда присоединяются къ сосъдинмъ атомамъ углерода.

Foly define of hone of the table of the transplantation of the party o PRIME JOHN AFOR TRIME TO DESCRIPTION OF DESCRIPTION OF THE PRIME TOOPER AND THE PROPERTY OF TH BESSELLO I S | & HE (IS, KOTOPES AT NOKETE GIS.). PERSEROH. DEN CO. J. COMOR SERVE CENTE турных формулахь Такь гайрего для непрезільных, кист не чте пр турстог ароновет последния и вительм быт в достроеть и 2018г очень де ко десь выправы Of the look of the rolla and the boundary and another flater of both the ern ture that pea upsern to boke to 60 flown the contract and and and ent папримі рь. в эруковой и бразидиновой востотил (144 для которяхи антим). въ в 145 постбои с у тапови на стау град "П., С И СП С, И., С СОП Присостивном двухь атэмовь брома и постідующимь отнев ечискі 211Вг при пом ци кандіва чил еть сипреовым в кал по 150 170 да ручь, году овей килоты превращается BIL COLORDO KILLITY "HE COULT TO THE COULT TO A KAS IN THE DOMESTICAL COURT OF THE COLORDON TO вое брасициновой вислоты отце, даеть гри такой образотк! то гко 1НВг и даеть вопобромору ковую ки лоту. Е за мы для тиму, что во эруковой кислоть услево Appeared by thealb if the meet brill offerone tanbant the Br passing cropped a. вь брасси лиовой-ин ідну, то ста разница сейта в се объязытея, вакв види на фиг. 51 об такъ какъ те ск. дибром фу овая кледота можетъ при вращени уптередных в атомовъ относите, гоо дгугъ дру а ,170г при илъ такое положе не что эба атома (рома в та утъ надъоболми этомами водорода, чъмъ и бъдеть двих изс мож пость ответиления 201Вг го да какь въ диромериле, приновой ки дот годик. одигь Н и одиль Вг стоять вы слотивтетвенномы положение для овладения

# Оксивислоты или спиртовислоты.

# 1. Одноосновныя оксинислоты.

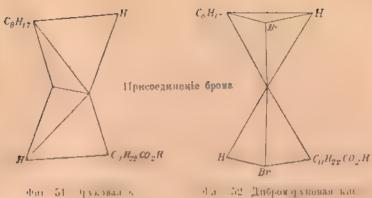
- 182. Способы образованы этихъ кислоть уже даны, такъ какъ мы знаемь методы введения карбоксильныхъ и гидроксильныхъ группъ. Такъ она получаются:
- Окисленемъ многоатомныхъ сипртовъ, напримѣръ, окислене пропиленгликоля даетъ молочную кислоту;

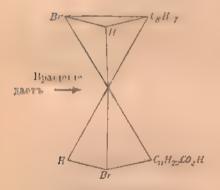
 $(H_4 \cdot CHOH \cdot CH_2OH \rightarrow CH_5 \cdot CHOH \cdot COOH,$  проциявитанкова молочива кислота.

- Обмѣномъ гатонда въ галондокислотахъ на гидроксилъ извѣетнымъ путемъ (178).
- Возетановлешемъ кислотъ, которыя кромъ карбоксила содержатъ и карбонильную группу (альдегидо- и кетонокислоты).
- 4) Изъ кислотъ, содержащихъ въ предвльномъ углеводородномъ радикалъ амедогруппу, дъйствіемъ азотистой кислоты:

$$NH_2$$
- $CH_2$ - $CO_2H$  +  $HNO_3$  —  $CH_2OH$   $CO_3H$  +  $N_2$  +  $H_2O$ . Ганкоколь кисл.

....

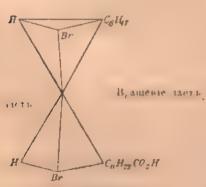




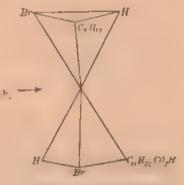
Фит. 53. Ди фом эрукова» в Оба Ни Вг стоять въ соответствен, положенів.



4 г. 54. Брассилинова в



Фит 55 Дибром гронавоти брасейлиновой в



Фил. 36. Бром гроцаво ное брас CHIRDSON EN TOTAL Только однять Н в одинть Вг находятся въ соответственномъ положения.

 Присоединеніемъ (пипльной кислоты къ альдегидамъ или кетонамъ и обмыливаньемъ полученнаго нитрила (111); этимъ путемъ получаются только «-оксикислоты;

ціан идринь

д-оксикислота.

По способу, даниому вт и. 177, бромопроизводный кислоты при обмѣнѣ брома на гидроксиль дають оксикиелоты, которыя могуть быть получены также и при помощи этой цлантидридиой реакци: отсюда видно, что бромъ встаеть на мѣсто а.

б) Въ кислотахъ съ третичнымъ водороднымъ атомомъ послъдній при окисленія КМпО, можетъ быть прямо замъщенъ гидрокендомъ:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} + 0 = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_4 \\ \text{CH}_4 \end{array} \\ \text{CH}_5 \\ \text{CH}_6 \\ \text{CH}_6 \\ \text{CH}_7 \\ \text{CH}_7 \\ \text{CH}_7 \\ \text{CH}_8 \\ \text{CH}_8 \\ \text{CH}_9 \\ \text{CH}_$$

#### Свойства.

183. Смотря по тому, вступаеть ли оксикислота въ реакцію гидроксильной или каро́оксильной группой—будуть получены различныя соодинения

Если водородъ гидрокентьной грунны будеть замъщенъ предъльнымъ радикаломъ, то получитея эфирокистота:

Такая эфирокислота такъ же не способна обмыливаться, какъ и обыкновенный эфиръ (простой)  $C_aH_{2n+1}$ —О  $C_aH_{3n+1}$ . Напротивъ, если углеводороднымъ предъльнымъ радикаломъ будетъ замъщенъ водородъ карбоксильной групны, то получается сложный эфиръ

который можеть обмыливаться, какть всть сложные эфиры

Сида веваъ жирныхъ кислотъ увеличивается отъ введенія гидроксила, при чемъ такъ же, какъ и въ галондопроизводныхъ кислотъ (178), большее или меньшее удаление карбоксила отъ гидроксила оказываетъ влиние, какъ это видно по следующимъ величинамъ постоянныхъ дис соціаціи K:

Навваніе.	Форкула.	K.
Уксусная вислота	CH,00,H	0.00180
Гликолевая (окснуксусная) к	си,он соди	0.0152
Пропіонован к.	CH,-CH,-CO,H	0.00134
Молочива к. (с окен) роніо говън	СН, СВОН СО,Н	0.0138
В Овениропо нанал в.	СП_ОН СН_СОДИ	0.00311

Положение гидрокенда по отношенню къ карбоксилу оказываеть на химичесыя свойства то же вляще, какъ и положене галонда въ галондокислотахъ (178).

α-Ганслоты при нагръвании легко отдають воду, при чемъ изъ двухъ мотекуль кислоты выдъляются двъ частицы воды такъ, что гидроксильная группа одной частицы кислоты вступаетъ въ реакцио съ карбоксильной группой другой.

Напримеръ молочная кистота даеть дактидъ:

CH<sub>8</sub>·CH OHH OOC

# СОО Н НО СИ СН;=2Н2О †СН;СН-ООС

(ОО СН-СН,. Лактидъ

По приведенной формуль это двойной сложный эфиръ. Дъяствительно, онь обмыливается такъ же, какъ всякій сложный эфиръ (киняченіемъ съ водою или разведенными кислотами), и при этомъ снова переходитъ въ молочную кислоту.

β-Оксикислоты также летко отщепляють воду, по при этомъ даютъ непредъльныя кислоты, напримъръ, β-оксимасляная кислоза даетъ кротоновую:

#### OHH

Е ти β оксинислогу кизатить съ избълком в 10°, раствора здкаго загра, то ота отчасти превращается въ соотвътствующог αβ я βу-тегредъльные пальноты. Наступаеть следующее положение равновесия.

R CH CH CH, CO. II 
$$\nearrow$$
 R CH, CHOB CH, CO. I  $\nearrow$  R-CH, CH-CH CO. II. By Kir Jota. 3 okenkhejəta  $\alpha\beta$ -Kir Jota

Зд1 в мы имбем в дело съ обратимом реакцией, так в как в, как в сто покала и Физти в в, яз каждом в случат — все ран ю пов какой (ы кислоты мы ил исходили получается одно и то же положение равковъсля.

Наконецъ ү- и д-оксикислоты отщепляють воду съ образованиемъ внутреннихъ ангидридовъ, названныхъ лактонами (188), напримъръ у-оксимасляная кислога даетъ бут и рола к то и ъ:

### Глинолевая вислота, СН,О...

184 эта ки тога о срерт — нь сем теарторго или града Севичове по се золучаеть объедива семь могохорумску ой Би тогы факама каай

$$CO_{\varepsilon}H(CH_{\varepsilon}) + K(OH_{\varepsilon}) = CO_{\varepsilon}H(\varepsilon H_{\varepsilon}OH + KC)$$

I иколемат ки ота твор ое крастал влесоот г1 ю, иданит с да чов оте о этко рази разги из вого списто и диот. Ел калединал ото проствори ча и, водо При перс о ко во разголе так предлагата инстена ста от цезачеть воду и превращеется въ гликолидъ:

# Молочная вислота, С.Н.О., .

185 Пэ місту гидроксильной группы различаются α-окспирошоновая СН<sub>4</sub> СНОН-СООН и β-оксипрошоновая СН-ОП СН<sub>2</sub> СООН кислоты. Первая и представляеть собою обыкновенную молочную кислоту.

Синтетическимъ путемъ и образующамся кислоту можно получить указаннымъ въ и. 182 способомъ. Но по большей части для ся получени идугь другимъ путемъ. Нѣкоторые виды сахара какъ молочный сахаръ, глюкоза и т. д., подъ дѣйствиемъ особыхъ дрожжевыхъ грибковъ приходятъ въ особенное броженіе, которое по получающемуся при этомъ главному продукту называется "молочнокислымъ брожениемъ". Эти дрожжевые грибки находятся между прочимъ и въ сырѣ Такъ какъ они сами убиваются молочной кислотой когда содержание ся въ растворѣ достигнеть опредъленной величны, то для того, чтобы провести брожение до конда, къ раствору прибавляютъ мѣлу, и образующамся молочная кислота пейтрализуется, образуя кальцевую соль. Другой способъ получения молочной кислоты заключается въ нагрѣваніи глюкозы съ растворомъ ѣдкаго натра.

Молочная кислота получила свое названіе вслідствіе того, что она содержится въ кисломъ молокъ, въ которомъ она получается изъ молочняно сахара нутемъ молочнокислаго брожения. Но слабый кислый запахъ кислаго молока обусловливается не молочной кислотой, а слідами летучихъ жирныхъ кислотъ, которыя при этомъ также образуются Сама молочная кислота совершенно непахуча. Она находится и въ другихъ кислыхъ сскиспихся) продуктахъ, напр., въ кислой капустъ и прессованномъ кормѣ для скота

Въ совершенно чистомъ видѣ молочную кислоту можно получить перегонкой еще влажной кислоты подъ сильно уменьщеннымъ давленіемъ (1 миллим.), тогда она представляеть собою твердое тѣло, кристаллизу-

ется и плавится при 448°. По большей же части она извѣстна какъ безцвѣтная сиропообразная жидкость, содержащая воду и обладающая очень кислымъ вкусомъ. Если ее нагрѣть при обыквовенномъ давлезии для гого, чтобы отогнать воду, то одновременно часть кислоты перехоцить въ ангидридъ (тактидъ, и. 183), что можно опредѣлить по уменьшенно вигра кислотности. Изъ ея со тей иужно упомянуть только о соли цинка, кристаллизующейся съ треми частицами воды.

Структура молочной кислоты устанавливается на основании ея синтеза иль уксуснаго альдетида путемь ціангидри ной реакціи (182,5) и по образованию си при окисленив пропилентликолы. При нагрѣвании съ разбавленной сърной кислотой она разлагается на альдегидъ и муравьниую кислоту; то же происходить и при нагрѣвании самой молочной кислоты. Это разложение представляеть собою иѣкоторымъ образомъ обращена ціагидридной реакціи, миотія «соксикислоты реагирують такъ же.

Н Молочная кислота СН<sub>3</sub> С СООН содержить одинь асимметричный ОН

атомъ утлерода. На основаніи соображеній, изложенныхъ въ и 53, нужно значить ожидать три оптическихъ изомера, которые и извѣстны на самомъ дълѣ Обыкновенная полученная синтетически молочная кислота представляеть собою рацемическую смѣсь равныхъ вѣсовыхъ количествъ лѣво- и правовращающей кислоты и поетому неактивна. Лѣво- и правовращающия видоизмѣнения ея получаются изъ неактивной кислоты по способамъ, подробно описаннымъ въ п. 196 Правовращающая модификація, найденная въ мясномъ сокѣ, называется мясомолочной кислото й.

186. Неактивная молочная кислота можеть быть получена синтепеческимъ путемъ. Вообще, исходя изъ неактивнаго матеріала, нелыя получить активныхъ формъ путемъ химическихъ церестановокъ. Такъ какъ неактивная модификація состоить изъ равныхъ частей право-и зівовращающихъ кислотъ, то объ опт должны при синтезахъ образоваться въ равныхъ количествахъ. Теперь мы стоимъ передъ вопросомъ, почему , то происходить?

Следующие примеры позволять намъ раземогреть его явлене Интрилъ молочной кислоты получають присоединениемъ синизьной кислоты въ уксусному альдегиду (182.5) этоть синтезъ можеть быть представленъ указаннымъ на фиг. 57—59 образомъ.

То есть: присоединение H-CN можеть происходить двумя способами: или связь с кислороднаго атома, связаннаго съ углеродомъ двойной связью, порывается и онъ остается связаннымъ только одной связью d (фиг. 58). или же порывается свизь d, и между углеродомъ и кислородомъ остается лишь связь e (фиг. 59):

Эти фигуры относятся другь къ другу, какъ предметь къ своему изображенно въ зеркалъ, и не могутъ покрыть другъ друга; эти схемы асимметричныхъ углеродовъ и представляютъ собою правый и лъвый ингрилы молочной кислоты. Такимъ образомъ прежде всего мы видимъ, что этимъ присоединениемъ могутъ быть образованы объ оптически активныя модификации.

Принявъ во випмание возможность образованія обоихъ соединскій, мы увидимь, что ихъ должно образоваться поровну, они совершенно подобны, такъ какъ положение d и c по отношению къ a и b совершенно одинаково в поэтому ни одна и гъ связей не им'кетъ передъ другой никакого презмущества, вслъдствие котораго кислородъ остался бы у нея, а не у другой связи.

Въ разематриваемомъ случай асимметричный атомъ углерода получился вслъдствіе присоединення. Можетъ быть другой случай, когда асиметричный атомъ получается цутемъ замъщения, образование х-о́ром-

проиноновой кислоты 
$$\frac{H}{Br}$$
 (  $\frac{CH}{COOH}$  изъ произоновой  $\frac{cH}{dH}$  (  $\frac{CH}{COOH}$ 

Смотря по тому, замънится ли бромоми. Ис или Ид, будуть получены обф вращающи въ противоподожныя стороны кнелоты (см. фиг. 57 59) возможность образования какъ той, такъ и другов здъсь тоже совершение одинакова.

Третій способь образовання асимметрачнаго атома углерода дастъ прим'юрь образовання метилатилуксусной кислоты

изъ метилмалоновой кислоты

отщенлениемъ  $(O_{j_0})$  Отщепление это можетъ происходить совершенно одинаково какъ по + вязи  $c_0$  такъ и  $d_0$  такъ что снова получается неактивная смѣсъ.

Если оптически активныя молочныя кислоты -и вообще активныя и соединения подвергаеть сильному нагръванию, то онъ переходять вы неактивное видоизмъчене. Для этого нужно чтобы половина активнаго вещества превратилась въ свой оптический изомеръ. Для такого перехода достаточно и необходимо, чтобы двъ группы или атома, связанныхъ съ асимметричнымъ углероднымъ атомомъ обмънялись мъстами.

Для того, чтобы изъфит 60 полуцить фит 61, достаточно, чтобы напримъръ, B и D обмѣнялись мѣстами. Однако этого не можетъ произойти безътого, чтобы ихъ связь съ атомомъ углерода, не порвалась на одно миовење, какъ бы мало оно ни было, полѣ чего снова происходить соединейе, въ прежнемъ и (B къ b и D къ d) или въ новомъ (D къ l и B къ d) порядкъ. Принимая во винмание совершенно одинаковое положение b и d по отношению къ a и с, мы видимъ что возможность присоединей B къ b и D къ d настолько же вѣроятиа, какъ и присоединене D къ b и B къ d. А если это такъ то послѣ освобождения B и D должно образовалься одинаковое число лѣво- и правовращающихъ молехуль,  $\tau$  е другими словами, соединение послѣ нагръквания должно сдълаться пельтивнымъ.

Вънскогорих случатъта по ове пужно таже и загляване Така Вала така на правителника пробото овай заръ бромпооннови именты СП, СПВ СПВ СООТД, и сис протория пушта в протови именты за под по о кака озагренити при именты за постоя при именты детория бромъ предости именты при именты предости при именты детори объесности именты предости предости при именты даже при объесности при именты даже при объесности при така маза что и можети бром от при именты даже при полити примежунках времени, такко при пома си и по становится памъримой кака и вет нообще реакци усвори киціяся съ повышеніють температуры.

187 Этилен модочная иля воксипроплолованкислота СН<sub>4</sub>ОН-СН<sub>4</sub>-СООН могла бы служить примъромы В-оксивислоты Синтетически она полуко гол присое дине чемъ НОСТ кът тидет и обработкой получевнато продъкта просоединотна цватисткить калеми и обязаниваньем, получев ато питрыза

$$\mathrm{CH},\mathrm{CH}, \Rightarrow \mathrm{CH},\mathrm{OH}\,\mathrm{CH},\mathrm{CL} \Rightarrow \mathrm{CH}\,\mathrm{OH}\,\mathrm{CH},\mathrm{CN} \Rightarrow \mathrm{CH},\mathrm{OH}\,\mathrm{CH},\mathrm{COOH}.$$

что ссети с гожно получите и на запарав повой вистопы. Патен жаточная висьта инфета видь спроза и ота Zos игроговой вислоты обличаетс стрежде все о с1мв что ди за разавите даеть отществая воду, в ри овую вислоту.

Облессивмы адблоти (115) случають Волестилество у югименту СИ СПОП СП, СООН которая очень тегко отпечляеть ногу и призрачается нь крото согою клилоту. Форму, а этой кислоты у тапальнивается мел у протимы на основает и образованые возстановлением коосий итвуктыей ветой кислоты, адетоум сусной кислоты).

#### Лантоны.

188. Жирныя у-оксикислоты, какъ уже замічено выше, летко отщенляють воду и переходять въ лактоны, въ большинствів случаевъ настолько зетко, что у-оксикислоты, выділенныя изъ ихъ солей, теряя 1 мол. воды, превращаются въ лактоны. Значить єдісь мы снова видимъ примірть той легкости, съ которой образуются кольцеобразныя соединенія изъ цяти атомовъ (169). Во многихъ (лучаяхъ сами у-оксикислоты неплавістны, а извістны ихъ сложные эфиры, соли и амиды. Лактоны не подлаются дійствю водныхъ растворовъ соды, по іздкими щелочами превращаются въ соли жирныхъ у-оксикислоть, откуда и видио пуъ строеще. Они могуть разематриваться какъ внутрению эфиры жирныхъ оксикислоть. Лактоны могуть получаться различными способами. Кислоты стадвойной связью на ву- и бу-мість при нагрібвяни съ слабой сірноп кислотой превращаются вь лактоны. Это образование лактокова можно разематривать, какъ присоединеню карбоксила по місту двоиной связы

$$R \cdot CH \cdot CH \cdot CH_{2} \cdot CO = R \cdot CH \cdot CH_{2} \cdot CH_{2} \cdot CO$$

Испредільния кислоты  $\Delta \beta$ , у значене отого значья ся и 180 получа ются между прочикь дійствіемь альдегидовь на янтарнокислый натрій, зь присут ствін анги грида уксусной кислоты напримірть

Отщендениемъ одной молекулы воды получается дактоновислога:

которая и и сухой перегонкі: отдаєть  ${}^{\rm t}{}^{\rm t}{}^{\rm$ 

$$\begin{array}{ccc} (H_{s^{*}}(H\text{-}CH/CO_{s}H) & = CH_{s^{*}}CH\text{-}CH_{s^{*}}CO_{s}H. \\ & & = CH_{s^{*}}CH\text{-}CH_{s^{*}}CO_{s}H. \end{array}$$

Другой способъ получени лактоновъ состоять въ возстановление у-кетонокислоть, спытель которыхъ будеть дальше разобранъ подробиве

Киняченемь съ водою нактоны отчасти переводятся въ соотвътствующь оксивнелоты; количество образующейся при этомъ кислоты зависить между прочимь и отъ количества воды. Между кислотою съ од ной стороцы и лактонъ 4 вода съ другой наступасть состояще равновъсия:

Пусть концентрация у-оксимаслиной кислоты будеть сначала A (въ молеку тахъ на 1 литръ); по истечения времени  $\ell$  пусть  $\tau$  молекулъ перешло въ зактонъ; тогда скорость образованія лактона въ каждый моменть будеть;

$$s = k(A - x)$$
.

гдѣ k—постоянная. Но и наобороть, лактонь и вода обратно образують кислоту. Если лактонь растворень въ очень большомъ количествѣ воды, то безь замѣтной онноки можно допустить, что количество послѣдней постоянно. Поэтому скорьсть обратной реакціи можно впразить черезь

$$s' = k'x$$
,

гдь k' спова соотвітствующая постояпная. Общая скорость образованія дактона въ каждый моменть выразится, значить, разностью объихь этихъ скоростей:

Гели соезовніе равновістя достигнуто, то s=s' затімъ, если тогда x будеть равенъ  $x_1$ , то:

$$k(A-r_1) \cdot k'x_1 = 0 \text{ n.m.} \frac{k}{k'} = \frac{x_1}{A-x} = \dots$$
 (2)

Эти урывнения (1) и (2) мы можемъ різнить (при помощи высшей математики) для k я k' Точно такой же разсчеть примізияется къ образование сложнаго эфира изъ кислоты и спирта, значить этимъ способомъ можно вычислить постоянным реакций образования сложныхъ эфировъ съ одной стороны и разложения ихъ съ другой.

Кром'ь воды дактоны могуть присоединять и НВг, при чемъ подучаются 7 бромокиелоты, что видно по обратиому превращению этихъ бромокислотъ въ лактоны (178), кромф того лактоны присоединяють аммакъ, велфдетвие чего получаются амилы у-оксикислотъ.

### 2. Двуосновныя оксинислоты.

- 189. Проставлей кистогой ото о рода является та р т р от о ва и к и с гот а СО<sub>2</sub>Н СНОН СО<sub>2</sub>Н, кот рая получается дайствием зальной окиги серебра на бромматновую кислоту Тартро ювая кистота тверда и кристаллична, и навится при 187°, отщенляя уготыную кислоту тликолевая кистота, которая при стоят должна была бы получиться сейчысь же отщенляеть воду и превра цастея въ поличеръ товко лида (184).
- 190, болье важна яблочная кислота С<sub>т</sub>И<sub>с</sub>О<sub>д</sub> которая содержится въ разъячныхъ незрънкуъ плодахъ и лучше всего можетъ быть добыта изъ везрълон рабины. Она тверда, кристалична, планится при 100 и легко растворяется въ водѣ и спиртъ Полученияя изъ плодовъ оптически активна.

Моточная кислота представляеть собою оксиянтарную СО<sub>2</sub>Н-СНОН-СН<sub>2</sub> СО<sub>2</sub>Н кислоту, въ пользу чего существують различный указація, она, напримъръ, во становляется въ митарную кислоту при нагрѣвания съ іодоводородомъ, превращается въ моноулорянтарную кислоту дъйствиемъ РСІ, и т. д. Спиртовыя функціи гидроксила доказываются си способностью давать соединения съ уксусной кислотой, если ся діэтиловый эфпрь обработать хлористымъ адетиломъ.

О получени фумаровой и маленновой кислоть нагрѣваніемъ яблочной кислоты уже (170) говорилось. Кромѣ естественной лѣвовращающей яблочной кислоты извѣстны еще получаемая изъ правой винной кислоты правовращающая яблочная кислота и неактивная, изъ которыхъ послѣдияя фракціонной крисзалінзаціей ея цинхониновой соли можеть быть раздожена на оба активные компонента. Структурная формула яблочной кислоты, казъ мы вадѣти, содержить акимистрическій уперодь.

## Винныя кислоты С.И.О.

191 Изићетны четъре вовован кислоты однадовнио строения, именно;

### Соон-снон-снои-сооп.

Опф і свываю́ся правом л. (1882 винным, взявоградым в лилининняя кислоты; обы постыдны оптически педьятельн г. Призеденнам форму іх выволятся на основания колучели изъщобромянт приом кислоты сфумаровая али маленионая каслоты. 4 бромът гря киничеси св серебряний соли съ водою, а тапые ид жаркиз и получения михл кислота изъ глоксили и семъ ділигизратной рельний. Понечно, при этих спителахъ получиются недфятельныя формы (186).

По данной форму д вт дастица винной кислоты содержатся два асимметричных углеродных в дома. Форму на таких в соединений мы

будемъ обозначать C(abc)—C(def). Группы, связанныя съ каждымъ асимметричнымъ атомомъ, въ этой формулѣ неодинаковы; въ такомъ случаф асимметричные атомы углерода называютъ неравнозначными. И такъ какъ группировка на каждомъ изъ этихъ углеродныхъ атомовъ можетъ обусловить правое и лѣвое вращение, то въ соединения съ двумя неравнозначными атомами углерода возможны слъдующия комбинации:

1 2 8 4 С(abc) право право лѣво лѣво

С(def) право лаво даво право-

другими словами, возможны четыре изомера, не считая тваъ, которые состоять изъ ранныхъ количествъ двухъ изомеровъ (1 съ 3, 2 съ 4)

Ести въ молокул в присутетвлють три перавновначеных в асимметричених в агома устерода, то число пломеров в у ванвается т е, становится равным в 23-8, такъ какъ тогда каждая иль четырех вышеприведенных в комбинацій соединистся еще съ третгия право- ити лѣвовращающимъ углероднымъ атомовъ. На основании тѣхъ же амыхъ ракужденій мы можемъ прійти къ заключенов, что присутствіе и асимметриченыхъ атомовъ углерода даеть 2° изомеровъ, совершенно не считая неактивныхъ соединеній, которыя молуть быть изы четы смъщаваніемъ попарно активныхъ, по вращающихъ въ разныя стороны изомеровъ.

Но винная кислота представляеть вещество, асимметрическіе углероды котораго связаны съ одинаковыми группами, т. е. равнозначны.

Поэтому случан 2 и 4 тождественны, вмѣстѣ съ тѣмъ нужно ожидать три изомера. Такъ какъ кромѣ того 1 и 3 могутъ давать рацемическое вещество, то все число оптическихъ изомеровъ будетъ 4, именно:

Перечисленныя выше четыре кислоты С.Н.О по своимы свойствамы и соотивтствують из дайствительности эзимы четыремы теоретически возможнымы кислотамы, такы какы правая и гывая кислоты могуты быты выражены соотивтственно 1 и 3; оба углеродныхы атома вращаюты плоскость поляризации по одному и тому же направленно и поэтому усиливають дыйствие другы друга Онтически недактельная кислота 2 антивинная кислота, такы какы дабсыравныя по величины, по противоположным по направленно вращающы дыйсыра углеродныхы дломовы уничтожаюты другы другы. Наконецы, виноградная кислота изомеры 4

Между двумя недівятельными впомерами впвоградной и аптивинной ывлютами -существуеть важная разника Отна получается смінивваньемь равныхъ количествъ правой и ізвой ынныхъ ынслоть и можеть быть снова разложена на составным части, другая же, напротивъ, не можеть быть разложена, такъ какъ она состоять изъ однородныхъ молекулъ. Вращеніе, проязводимое правой и лѣвой кислотами, конечно, равно но величивѣ, но различно по знаку. Здѣсь мы можемъ привести

данное Е. Фишеромъ упрощенное пачертание пространственних формуль, которое и дальше окажеть намымного услугь. ф.ф. 62 и 63 дають наглядное изобрањение связанных между собою атомовъ

углерода въ соединении (авс. (169). Сивс

Ести представить себт, что связи углеродныхъ атомовъ лежать въ пло-

скости чертежа, то связи а и с направлены назадь, а b внередь. Представимы себь, что a, b и с проэклируются на плоскость чертежа, при чемы а и с направлены одновременно такы, что линия ас становится периендикулярно кы линін соединения, а b служить продолжениемы ея. Тогда мы получаемы слыдующую фитуру Г

I. II. a
$$a - b - c - b$$

$$a - c - b$$

$$a - c - b$$

$$a - c - b$$

Есни фи С' повернуть окол св всрушкальной сси такъ что напримбръ с будетъ направлена отъ илоскости чертежа въсредь фи 01 то про ктированье дасть фигуру 11 которую мы получимъ изт прожили фиг 62, передвикам и и и с на одно мъсто.

При цѣни изъ нъскольную углеродных в атомово (напр. изъ четырехъ) совершенно такимъ же способомъ мы получию фигуру проэкци:

, это можно увидать, естифисуры вы и 169 повернуть илоскостью, въ-

плосгости вертежа и затъмъ просстирость ихъ хъльзаннымъ способомъ

Ести провидонную филу у для двухь асимметричных в атомовъ утлерода мы разевчемь по средию, чертно а пачот пуши торизонтально и затвив верхнюю пологии довермемь на 180 гл и остости чертежа то получимы тов дественосто тру лиров с НО И и СОИ ового асимметричнаго утлерода:

такъ что оба асимметричные атома производять вращение идоскости подяризацій въ одномъ направлении. Примемъ, что эта группировьа соотвітствуеті вращенію вираво,

Если оба услеродных в азома будуть спизаны (передвижением в одной проэкции въ илоскости рисунда), зо получится физура.

которая такимъ образомъ представляеть собою прозидионную формулу правовращающей кислоты.

У лъвовращающей кислоты группировка на обоихъ углеродныхъ атомахъ должна быть зеркальнымъ изображениемъ группировки въ правовращающей кислотъ (53), т. е.

CO<sub>2</sub>H CO<sub>2</sub>H

**и** прв соединения ихъ проэкционная формула лѣвовращающей кислоты будеть:

# $\mathrm{CO_{2}H}$

Полученныя такимъ образомъ схемы правой и дъвой винныхъ кислотъ не могутъ покрывать одна другую при передвижения ихъ въ плоскости чертежа; 1) значитъ, оиф различны,

() Эти проэкционных формулы могуть совпасть одна съ другою только при поворачиваные одной изъ нихъ ка 180° около лиши Н ()И Но при этомъ мы вышли бы изъ плоскости проэкции, и потому такой приемъ недопустимъ. На модели можно убъдиться, что пространственныя формулы не могуть совпадать другь съ другомъ.

Если кислота содержить право- и лъвовращающій атомы углерода (антивинная кислота), то группировка около обопхъ этихъ атомовъ выразится проэкціонными формудами:

такъ что для самой кислоты получится формула:

И наконецъ проэкціонная формула виноградной кислоты будетъ тогда:

Правая винная кислота.

192. Кислая каліевая соль этой кислоты ('4H,O6K, трудно растворимая въ воді, находится въ соку винограда: вслідствіе своей еще меньшей растворимости въ разбавленномъ спирть, она выпадаєть при броженій этого сока вмість съ дрожжами; въ видіь білой или красной массы она отлагается на стінкахъ бочекъ и называєтся в и и ны мъ к ам и е мъ. Очищенный кристаллизаціей винный камень продаєтся въ размологомъ видіь подъ названіемъ к р е м о р т а р т а р а. Для полученія правой винной кислоты винный камень книятится съ соляной кислотой и изъ полученнаго раствора известковымъ молокомъ осаждаєтся кальцієвая соль винной кислоты, ('aC4H4O,. Послія промыванія полученнаго осадка онъ разлагается сірной кислотой, при чемъ выпадаєть гипсъ, и кислота переходить въ растворъ. Изъ раствора при выпариваньи получаєтся кислота въ видіь большихъ прозрачныхъ кристалловъ состава ('4H4O, (т. е. безъ кристаллизаціонной воды).

Правая впиная кислота илавится при 170°, легко растворяется въ водъ и спиртъ и нерастворима въ эфиръ. При нагръваніи выше ея точки илавления она переходить, смотря по продолжительности и высотъ нагръванія, въ ангидриды. При болъе сильномъ нагръваніи масса буръеть и начинаеть пахнуть карамелью, а при еще болъе сильномъ нагръваніи происходить обугливанье съ образованіемъ пировиноградной и пировинной кислоть. При дъйствіи илвъстнаго рода бактерій правая кислота превращается въ янтарную.

Кромѣ кислой калісвой соли правая винная кислота даетъ еще легко растворимую въ водѣ с р ед н ю ю к а л і е в у ю с о л ь и сурьмяное соединеніе состава 2[КО,С-СНОН-СНОН-СО,(SbO)] + Н,О, которое вслѣдствіе его сильнаго рвотнаго дъйствія нальявается р в о т н ы м ъ к а м н е м ь; онъ получается при кипячени въ водѣ кислой калевой соли кислоты съ окисью сурьмы. Легко растворимъ въ водѣ.

Въ присутстви винной кислоты изъ растворовъ многихъ металлическихъ солей невозможно осадить ихъ окиси ъдкими щелочами. Такъ, напримъръ, въ присутстви випной кислоты изъ солей мъди КОН не осаждаетъ (чиОН), (мъсь сърнокислой мъди, винной кислоты и ъдкаго кали (въ избыткъ) извъетна подъ названіемъ фелинговой жидкости. Послъдняя является весьма часто примъняемымъ реагентомъ для опредъленія возстановительной способности веществъ, такъ какъ возстановители выдъляютъ изъ темноголубого раствора фелинговой жидкости желтокрасный осадокъ закиси мъди (или гидрать ея).

Въ этихъ щелочныхъ мѣдныхъ растворахъ гидроксилы среднихъ атомовъ углерода вступаютъ въ реакцію съ гидратомъ окиси мѣди, такъ какъ 1 мол. щелочной соли виниой кислоты растворяетъ 1 мол. гидрата окиси мѣди; такія щелочномѣдныя соли винной кислоты получены и въ видѣ кристалловъ, напримѣръ, соединеніе С<sub>3</sub>Н<sub>2</sub>О<sub>8</sub>Na<sub>2</sub>Cu †2H<sub>2</sub>O, имѣющее строеніе

Cu < 0-CH-CO<sub>2</sub>Na +2H<sub>2</sub>O.

Вз водном в раствор'я это соедитение зонизируеть на Na и сложный автоп в О.СН.СО, это следуеть во первых в изь то о что жидкость не дыть обыч ных реакцій на іоны м'яди, так'я какть не выпалаеть гидрата окиси м'яди, не смотря на то, что жидкості им'ясть щезочную реакцію, и но-вторых і начь то о, что при электролив'я м'ядь уходить жъ аноду.

фелит ову выдкость нельзя до по хранить и постому се лучше готовит передъеванымъ устотреблениемъ. Другой пилочной растворъмфди, употребляемый для тахъ же цалей и гораздо болфе устойчивый, дань Остомь, состоить изъсифен сфинокислой мари съ кислымъ и среднимъ уплекислымъ каллемъ и содержитъ ја творимую двойную углекислую соль мари и калля.

#### Лавая винная кислота.

Она получается изъ вы развой кислоты. Прояф оптических к войствъ, она какъ и р. с. и показываети тф ке вт. тва что и сравая ки тога. Ез ози съ активыми тока зи топ как отвованая все же отпичается по растворимети отволей правой кислоты.

### Виноградная кислота.

193 Въ и 186 м з видъти, что оптически двательная вещества нагръванемъ превращдотся въ недъятельная, т е, въ смъть ранныхъ котичествъ цихъ вращающахъ въ противоноложныя стороны изомеровъ. Этотъ процессъ можетъ быть си имо облегченъ присутствиемъ пъкоторыхъ веществъ. Такъ и въ данномъ случаю правая винная кислоза при натръвани въ течент 8 частвъ съ обративимъ холодильникомъ съ растворомъ вакаго награ слановитея недъятельной, если же се изгръватъ съ одной водой, то придется нагръвать горяздо дольне и до болье высокой температуры, чтобы произвести то же превращене. При этомъ получается также и антивинная кислота (194).

Неділтел пость объясняется тімь что половина ки лоты переходить вь ви допаміне се съ прогивнизложным в вращенсемь. Постому если правой винной кислотъ соотвітствуєть скема.

то л1 вовра цающая винная кистота изобразится ехемою

Виноградная кислота трудиће растворяется въ водѣ, чѣмъ обѣ активныя кислоты и отдичается отъ инхъ формой своихъ кристаллосъ. Въ кристаллическомъ состояня она имѣстъ составъ 2°, Н<sub>6</sub>О, +2 Н.О. И соли ея отличаются отъ соотвѣтствующихъ содей активныхъ кислотъ по содержанію кристаллизационной воды. Что она состоитъ изъ обѣихъ активныхъ кислотъ, показалъ еще Пастеръ, получивъ ее при смѣпиванъи растворовъ правой и дѣвой кислотъ. Если растворы эти концентрированы, то при смѣшиванъи происходитъ въдѣлене тепла и болѣе трудно раствори-

мая винная кислога выкристал изовывается. Наобороть виноградная кислота можеть быть расщенаена на объети кислоты

Випоградная кислота, которая въ твердомъ состояния, какъ мы видъли, отличается отъ правой и лѣвой винимуъ кислоть, въ растворъ или въ газообразной формъ (въ видѣ сложныхъ эфировъ) состоитъ только изъ емѣси объихъ активныхъ кислоть: но краинен мѣрѣ понижевие точки замерзания ся жидкихъ растворовъ даетъ составъ ся молекулы (ДНО), и плотность пара ся сложныхъ эфировъ тоже указываетъ на простую, а не двойную молекулу.

Герминь радемическій происходить оть датинскаго на найн виноградной кислоты, асадит гасетий им на которой 11 а с тезему, впервые была подмъчена за оптическая подытельность, которая обусловдивается присутствему равных количесть изомеровь, вращающих в плоскость поляризованияго луча въ разныя сторовы.

#### Антивинная вислота (мезовинная).

194. Эта киелота такъ же какъ и виноградиая, оптически недвятельна, но не можеть бить разложена на дъятельныя составныя части. Она получается вмъстъ съ виноградной кислотой при кипичения правой винной кислоты въ избыткъ натроваго щелока съ обратнымъ холодильникомъ въ теченіе ибсколькихъ часовъ.

Если мы об значаем в правую високую кистоту формулой

H\_I\_OH

Н - --ОН

CO,H

то наплеять, что для образованые ачтивингой кислоты

( ( <u>| | |</u>

OH H

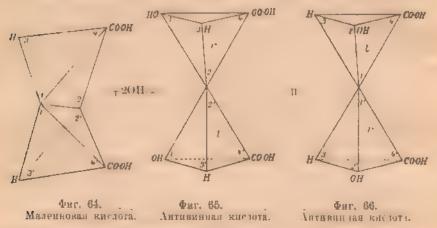
OH = -H

COLH

достаточно, ости произоблеть обитить, ругить только у эд гот о леимметричнаго атома углерода то да как для образования вилограциой кистоты необходимо что бы переприв произода у эбонх в доствером в блиде опагра, так в и при награвани ей съ разведелной кислотой слачала получается антивикива кислота, а ватічь уже вин прадная. По тому въроятно что вилоград да кислота получается изъ первоначально образующемся антивников кислоты. Только при болже энергичной обработка правой кислоты ковце прированными легочами изъ нея прямо получается виноградная кислота.

Кислая каліеван соль антивинной кислоты легче растворима въ холодной водь, чемъ соответствующих соли другихъ винныхъ кислотъ. 195 Съ изложенным в выше представлением стереоструктуры (структуры пъ пространстви) винных в кислотъ совершенно согласуется зависимость между этим вислотами съ одгой стороды и кислотами фумаровой и малениовой (170)—съ другой, именно, ваногралную и автивяно радвую кислету можно получить итъ последних в, окислян их в КМпО, при чем в присоединяются две ги роксильных в групны и при этом с всегда фумаровая кислота дветъ виноградную, а маленновая—автивнивую Можно представить, что съ присоединением в двухъ ОН въ маленновой кислот порывается или свизь 1 11 или 2 21 на фил. 64.

Отсюда получаются колфигураців для винных в кислоть іф. р. 65 и 66 г



нля въ проэкціонныхъ формулахъ;

Эти повилияму различныя конфигурация выдъйствительности тождественны, что де во видіть при другомы способі начертання (191)

Если эту формулу повернуть вы плоскости чертожа на 180°, ти она совпадетъ съ первой. При срвинении съ схемами и 196 мы видимъ, что это конфатурация антивинной кислоты. Такимъ образомъ оказывается, что присосдинениемъ 2014 къ наленновой кислотъ получается антивинная кислета.

Иначе обстоить діло съ присоединенням 20H къ фукаровой кислоті, о чемь дають представленіе ф.ф. 87, 68 к 69.

Здѣсь, смотря по тому, разрывается ти велѣдствіе присосдиненія 2ОН связь 1-11 или 2-21, получаются двѣ конфигурацін, которыя ни при какциль поворачивань-

яхь не чолуть совизсти другь ст футочь, что еще я иле ви ет а стедующих в



При срављени съ прожимонными формујами (191) мы видамъ тождесво стихъ формуль съ правой и ятвой виными мислотами.

# О рацемическихъ веществахъ и ихъ расщепленіи на оптически дѣятельныя составныя части.

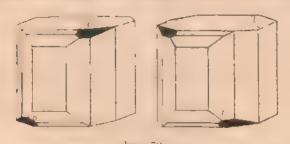
196 Опыть показаль, что изомеры, оптически двятельные, по вращающе плоскость подяризаціи въ противоположным стороны, совершенно сходны по своимъ физическимъ и миническимъ свойствамъ: только по спо собности вращенія и изьоторымъ еще мало изучечнымъ физіологическимъ дъйствіямъ они отличаются одинъ отъ другого. У нихъ одинаковы растворимость, точки плавленія и киптьнія, ихъ соли кристаллизуются съ одинаковымъ количествомъ молекулъ кристаллизаціонной воды и т. д. Поэтому разложеніе рацемическаго вещества на активные изомеры в невозможно при помощи обычныхъ способовъ, такъ какъ эти способы и основываются именно на различні физическихъ в химическихъ свойствъ И а с гер в даль три способа такого раздъления Первый способъ основывается на томъ, что растворъ солей рацемическихъ кнелогъ при медленной криста плизации выдъляеть от фльные кристаллы солей правой и аъвой вишныхъ вистоть, которые от пераются по своему виду, а поэтому могуть быть просто отобраны другъ отъ друга. На с гер в производиль также раздълене посредствомъ отбиранля ъристал ювъ нагриевоаммонийной соли СДО 0,2Na,(NH,), т 2H O.

Полниве Вант Гофф в нашель, что кристалы солей правой и лівой винных кислогь вы фляются отдільно другь отъ друга только при температурів ниже 28, тогда какъ при высшей температурів кристаллизуется соль випоградной кислоты, Слівдовательно, точка превращения ("Неорг. Хими" п. 70) этой соли лежить при 28.

2Na·VII, С.П.О. 4П () Пиравой набоб винима испоть,

СДЦО, №а,(МП,) -2П О 4 6Н О Натраев аммо канам эль вико градной вислоты.

На фиг. 70 изображены формы кристалловъ солей правой и лѣвой винныхъ кислотъ: на рисункѣ видно, что они отличаются различнымь



фис. 70 Формы кристалловы запривозмизьниных в солей винныхъ кислотъ. положеніемъ плоскостей а п b: кристаллы относятся другь къ другу, какъ предметь къ своему отраженію въ зеркалѣ; что у одного на ходится по правую сторону, у другого лежить по л'явую, и викакими поворачиваньями они

не могуть быть приведены къ совиаденію другь съ другомъ.

Второй методъ отдълени, пайденный Пастеромъ, поконтся на различной растворимости солей активныхъ кислотъ, если основаніемъ для образования этихъ солей служить активное вещество. Если основание, съ которымъ соединяется правая или лѣвая кислота, онтически недѣятельно (какъ въ соляхъ металловъ), то внутрениес строеніе молекулы кислоты не претериѣваетъ измѣненій при образования соли. Конфигурація молекулъ соли, точно такъ же, какъ и молекулъ свободной кислоты, можетъ быть изображена суемами, относящимися между собою, какъ предметъ къ своему зеркальному изображеню; но конфигураціи эти измѣняются при соединени право- или лѣвовращающей кислоты съ активнымъ, напр., правовращающимъ основаніемъ; тогда конфигурація молекулъ одной соли уже не является зеркальнымъ отраженіемъ другой, и такъ какъ только

зеркальная изомерія обусловливаеть сходство физическихь своиствь, то вм'єсть съ отсутствіемъ первой исчезаеть и послъднее. Випоградную кислоту, напр., легко расщенить при помощи ся цинхониновой соли, такъ какъ цинхониновая соль ізвой кислоты трудно растворима и поэтому выкристал изовывается раньше соли правой винной кислоты. Для разтоженія на активные изомеры молочкой кислоты пользуются преимущественно ся стрихниновыми солями и т. д.

Превращение оптически активных в изомерных в соединеній въ другія, конфигурацы которыль не представляеть зеркальнаго изображены первых в, можеть производиться другим в способомь. При вислотах в, напримірь, образованіемь сложныхъ эфировь съ оптически актививумь спиртомъ. Тогда какъ скорость образования эфира съ оптически недъятельнымь спиртомь для обояхь "опическихь антиподовь" должим быть совершенио одинакова велъдствіе полной симметричности строскія подучаемаго эфира, скорости эти, какъ при обыкновенныхъ изомерахъ, должны джлаться различными, какъ только получаемые эфпры перестають быть зеркальнымъ изображениемъ другь друга Дьйствительно, Марквальдь, нагръвая рацемическую (мъсь правой и тъвой миндальныхъ кислоть (357,3) съ метиломъ (372), какъ активнымъ спиртомъ, яъ течение часа до 155, нашель, что не вступнимая въ реакцио этерификаци кислота вращаетъ плоскость поляризаци влъво. Точно такичъ же способочь можеть примъняться и образование амидовъ изъ смъси активныхъ оснований съ активной кислотой для раздъления этихъ оснований на ихъ составныя оптически двятельныя части.

Третій способъ II а с т е р а основывается на способности микроорганизмовъ потреблять молекулы одной конфигурации въ качеств в пищи. Если, наприм'ярь, въ очень слабый растворь молочной кислоты прибавить интательных солей для бактерій и потомъ ввести въ него бактерій Васійна асай laevolactici, то неділятельный силчала растворь постепенно дъластся все бол'я и бол'я лівоврацающимь такъ какъ бактерій разлагають въ други вещества только правовращающую кислоту. Если ввести споры плівневого грибка Решейній діянений въ разведенный растворъ виноградной кислоты, то он'я размиожаются, и остается растворь цівовращающей винной кислоты, тогла какъ первая кислога разлагается и исчелаеть

Принципь этого способа одинаковь съ принчиномъ предыдущиго. Именно, организмы во время роста производять особенцая вещества, такъ называемых вязличь, которыя невыясненымъ сще способомъ производять разложение другихъ веществъ, знаимъ, оптически активны, поэтому и ихъ тъйствие на оптически автиноды дельно быть объещено анало-, гично вышеуказаннымъ случаямъ.

197 Егли рацемическое вещество жизко или газообразно то озо по боль мей части со тоить ись обоихь анты юдовь, мы визьли уже это на виноградной кислоть и ен арпрахь (195). Ели же оно кристаллично, то возможны три случая. Во-вервых в кристалли сами по себы могуть быть право- и льковращающими, такт что ихь можно разділить отбираніемь. Вз такихь случаяхь рацемическое веще ство называется конгломератомъ антиподовъ.

Во вторых в, можеть получаться для твитель 100 соединейс правы и тако вращающаго видолья бения Въ этом в случай мы имбемъ радем и ческое соединей со Образование его можеть быть сравнело съ образованием в двойной съди кога раствој в содержащий дви соли, заставляють кристаллизоваться при определенных условіять.

11 для третьмо случая аналогичнымъ является выкри таллизовываное смъ на инахъ растворовъ со тей но отношене со тей въ отдъльныхъ криста стахъ варъпруетъ. Обыкновенно соли могутъ выкриста стазовываться вийсти во яслуча отношенияхъ, по во япочихъ случаяхъ отношенияхъ другъ къ другу (праклачеству можетъ начината и только въ спредъленныхъ границахъ. При такой совийствой кристал оглации со тей получаются такъ на изваемые смъп аниме кристал и села такое явли не происходитъ при оптическихъ антипотахъ, то чы получаемъ г. ъаз поев дора цем и ческ тъ см в ша цимо кристал м.

Что ныкристаланзуется изъ данняго раствора или расплавленной массы ранемическа о вещества скои юмерать, рацемическое ве иство или пленторацемические смѣщанные кристально, можеть завыстть между прочимы и отъ температуры гри которой происходить врасталлизация. Одинь случай мы уже изучили на натри волмочийном с ли вико радной кисилы вы не 2% изъ раствора отой со и выкристальновывается рацемическое вещество (с ль виноградной кислоты), ниже этой температуры вызаклются соли виницахы кислоты ст. с. кони имераты)

Баку ист. Ролебу и в (Викиис Roozeboom) дальспособъ, по которому можно различать эти три категорів веще тв., При кол ломерать это очень просто. Если приготовить налівцев най за твоз є тго то растворъ т ть будеть насмидент каку по отношель кът равлязащающему такой растворь, конечно озгически недългаленть. Если къ растворъ, то крита пъ уже ве распорител таку каку растворъ насмидену и ло отзолитию къ прибавльсиому пенеству. С. Тдовательно, количество растворенныго вещества должво остаться то же самое и растворь, какъ и до того остается неділтельным в. Если жу мы имісмі запемическої соезивение, то первовача сыбый за творъ, асмидетный со отзолично къ тому соези еню можету зе быть насмі целямь по от опения къ обітив актывнымъ мозификациямъ. Постому сези прибавить къ отому засміщенному раствору право или запоращаю цаго нещества, то общее котличетно растворняли остана и растворъ заклет в одгиче ки астивнымъ. Не такъ просто растворнать псевдорацемическіе сифиванные кристалямь.

# Оксикислоты высшей основности.

198. Изъ инхъ должна быть уномвнута только очель распространеннал въ растительномъ царствѣ лимонная кислота СН,О, т П\_О, которую нашли даже въ молокѣ. Ее получаютъ изъ сока исдозрѣлыхъ лимоновъ, въ которомъ содержится 6—7° з свободной кислоты. Для выдъленія ея иль лимоннаго сока пользуются свойствомь ея трикальцієвой соли, легко растворимой въ холодной водъ и нерастворимой въ горячей: свободная лимонная кислота получается обработкой ея соли слабой сърной вислотой.

Другой способъ получения основывается на томъ, что она получается при брожения изъ глюковы или сахара подъ дійствіемъ двухъ плівспевыхъ грибковъ (Citromyces Ptefferianus и C. glaber),

Синтетически ее можно получить слъдующимъ способомь, дающимъ представлене и о ея строении Исходять изъ симметричнаго дихлориидрина СП<sub>2</sub>СТ-CHOII СП<sub>2</sub>СТ (**162**), превращая его окислениемъ въ симметричный дихлорацетонъ. Путемъ цкигидридной реакции изъ него получають:

и обмыливаніемъ послідняго оксивислоту

Обработкой ея цынистымъ калемъ подучають дяціанистое соединеніе, которое, наконецъ, при обмыливаньи даеть лимониую кислоту:

$$\begin{array}{cccc} CH_2\text{-}CN & CH_2\text{-}CO_2H \\ C \downarrow & CO_2H \\ CH_2\text{-}CN & CH_2\text{-}CO_2H \\ \end{array}$$

Сипртовая функція лимонной вистоты видка изътото, что при обработкії ся триэтиловаго эфира улористымь ацетитомъ получается ацетилпроизводное.

Лимонная кислота выдълнется съ одной молекулой воды въ видъ прозрачныхъ водинистаго вида кристаллонь, легке ра творимыхъ въ водъ и спиртъ. Если водный растворъ тимонной кислоты выпаривать до тъхъ поръ, нека температура его подымется до 130, то при охлаждении раствора выпадаетъ безводная лимонная пислота въ видъ бездибтныхъ кристалловъ съ точкою плавления 1533. Она употреблиется для приготовлепри освъжительныхъ папитковъ, какъ цълебное средсию, а также примъимется въ ситцепечатанін.

## Амидонислоты.

199. Амизски дот эму называются кислогы за которых связанный еъ углеродомы кодороды самыщены амидогрупп в. Оят очены важны вы филотопическомы отношени, такы какы маогія изы пихы являются ародуктами распаденія бълковы, а візьоторыя встрічностея в вы природі. Свитетически опф могутъ получаться различными способами:

 Аналогично аминамъ тъйствиемъ амміака на галондопроизводныя жирныхъ кислотъ;

 возстановлениях вислотных оксимовъ при помощи натриевой амалызмы;

Слъдовательно, при помощи этой реакции мы можемъ превращать кетоновислоты въ амидокислоты,

3) 2-Амидокислоты получаются при действи амміака на цангидрины альдегидовъ или кетоновъ и послідующемъ обмыливаныя полученныхъ интриловъ, наприміръ:

У амидокислоть соединены двѣ противоположныя функцій въ одной частиць, онѣ дають соли какъ съ кислотами, такъ и съ основаними, т. е. одновременно являются основаніями и кислотами.

Замъщеніе водороднаго атома амицогруппы радикаломъ дасть болье Сложные амидокислоты Съ удорангидридами кислотъ, напримъръ, онъ даютъ, какъ и при дъйстви аммияка, амиды кислотъ, только въ послъднихъ атомъ водорода въ амидогруппъ замвиенъ:

Соединения последняго рода являются, следовательно, одновременно амилокиелотами и амилами кислоть.

Изв'ястны также и различныя амидокислоты, въ которыхъ водородный атомъ амидогрупны зам'ящень предъльнымъ углеводороднымъ радикаломъ. Оп'я получаются при дъпстви на галопдокислоты не амм'яки, а амина, напр.:

$$(CH_0)_2NH+CCH_0CO_2H=(CH_0)NCH_2CO_2H+HCL$$

Амядокислоты дають большинство характерных в для аминовъ реакцій. Характерна, наприм'ярь, реакция съ алогистой кислотой, при дайствін которой здась точно такъ лег получаются оксилислоты, какъ сипрты изъ первичныхъ аминовъ.

Въ амидокислотахъ повторяются тѣ же самыя характерныя от ития, которыя обусловливаются положениемъ амидогруппы по отпошению къ карбокендыной группъ, какъ это мы уже могли наблюдать въ оксикисло-

тахъ и галондовислотахъ (178 и 183), 2-амидокислоты јегко дають ангидриды (амиды кислотъ), при чемъ изъ двухъ частицъ амидокислоты выдвляются двъ частицы воды;

$$\frac{\text{CH. NH H}}{\text{CO OH}} + \frac{\text{HO OC}}{\text{H H NNCH}_2} = 2\text{H}_2\text{O} + \frac{\text{CH.NH OC}}{\text{CO-HNCH}_2}.$$

β-амидокие юты истю разлагаются, образуя аммакть и педасыщенныя кислоты. Такь, напримърть, β амидопроцюновая кислота (полученная паъ β-юдоврошоновой кислоты при нагръвании съ амминемъ) даетъ акриловую кислоту:

Навонець у-амид янслоты образують при такихь же условихь, какъ и у-оксикислоты внутрение ангидриды, построенные аналогично дактоиамъ и получивше назване "далстамовъ"

Эфиры амидокислоть могуть быть получены обываювеннымъ путемь, т. е. пропустанемъ удористаго водорода вырастверь этихъ кислоть въ абсолютномъ свирть (94) (начала при этомъ получаются солянокислыя соли эфировъ (напр. НСІ-Н.Х-СН.-СО, СН. солянокислый тликоколевыи эфировъ (напр. НСІ-Н.Х-СН.-СО, СН. солянокислый тликоколевыи эфиръ), тась какъ амидогруппа въ этихъ эфирахъ облагаетъ (воими обывновенными основными своиствами. Самъ сложный эфиръ можетъ быть получень изъ этихъ солей разложениемъ на хотоду в циато растворомъ пуъ кръпкимъ растворомъ Тукато кали или поташа и въще съчваньемъ жидости эфиромъ. Е фиры ер в показалъ, что эти сложные эфиры очезь удобны для отдъления и очистки амидокислотъ и это представляетъ большое на чеше для хими протепновыхъ веществъ, такъ какъ они вры дъйстви изъ кислотъ, закъ и основании даютъ въ видъ главныхъ продуктовъ своего распадения ръть амидокислотъ

## Отдъльные члены.

200. Ганковоть, амидоувсусная кислога № «СИ,СО,И. Это соединение, называемое за свой сладкій вкусь "катевым ь самаромъ", можно получить изъклея кинячениемъего състабой сърной кислотой или баритовой водой. Его получають также изганилуровой кислоты, содержащейся вълошадиной мочѣ. Послѣдияя представляеть собою глякоколь, въкоторомъ одинъ водородъ амидогруппы замъщенъ бензояльнымъ остаткомъ СН, «СО; повтому она имѣеть формулу: С«Н, «СО» № Н. С'Н. «СО.Н. Если гиппуровую кислоту кинятить съ разбавленной сфрной кислотой, то она, какъ всё амиды кислотъ, расщепляется съ присосдинениемъ воды: въ даниомъ случат получаются бензойная кислота и гликоколь:

$$C_0H_5CO$$
 VH+ $CH_2$ + $CO_2H$  =  $C$  H+ $COOH$   $+$  NH $_2$ + $CH$ + $CO_2H$ . Синкоколь.

Синтетически глиководь получается изымоном юруксусной кислоты и аммина.

Танководь представляеть собою твердое кристализеское твао, изавится при 232°, разлагаясь при этомъ; легко растворяется въ водѣ и це растворяется въ абсодютномъ спиртв.

Характерной для гликоколя, какъ и для многихъ вообще амидокисловъ, солью является трудно растворимся из водѣ и кристаллизующаяся въ темпоголубыхъ иглахъ мѣдиза соль, получаемая кипиченимъ раствора гликоколя съ углекистой мѣдью; она кристаллизуется съ одной частицей воды;

$$(NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2)_2 Cu + H_2 O.$$

Бетаннъ  $C_3H_{11}O_2N + H_2O_3$  триметильное производное иликоколя; найденъ въ соку сахарной свек на и при фабрикации сахара собирается въ метассћ. Это соединение принимаютъ обыкновенно за внутрениюю аммонійную соль:

и это представление подкраптяется образованлемы бетаный изы триметаламина присоединениемы моном торуксменой кислоты

которое мачить, протеклеть совершенно лигтопично присоединению галовдепроизводных валыщенных углеводородов в тр гичным в аминами съ образованиемь солей аммениных оснований. Онъ приставлизуется вы больших в кристалиху съ одной частицею воды, которую териеть при пагръвании до 100°, а также при стояны падъ сърной кистотой. При нагръвании разлагается и выдължеть пары триметиламина.

Многие третичные амины способны давать соединения, которыя соотвътствують по своему строенно бетапиу, т. с. представляють собою внутренния соли аммонийныхъ оснований. Они вообще называются бетаннами.

Аланинь или **2**-амидопроціоновая кислота, СП -СН(NH<sub>2</sub>)-СО<sub>2</sub>Н получается синтетическимь путемъ при дъйствін NH<sub>3</sub> на  $\alpha$ -хлорпроціоновую кислоту.

Дейцинъ, 2-амидоизобутилую усная вислота С, И, СИ(NИ,) СООН, получается вибств съ гликокодемъ при гилени бълковыхъ вещесъвъ или при разложени имъ вислотами и щелочами Синтетически получается изъ и вовалергановато ельдегидаммиака и синильной вислоты при обмыдиваный полученнаго интрила:

есинаго нитрила:  

$$(CH)_2$$
- $CH$ - $CH_2$ - $CH_3$ - $CH_4$ - $CH_4$ - $CH_4$ - $CH_4$ - $CH_4$ - $CH_5$ - $CH$ 

11 опътергановый альдеги (амарака-

 Лейцинъ, получаемый изъ бълковыхъ веществъ, активенъ какъ вщио иль формулы, его частица содержить одинъ асимметричный атомъ углерода.

При распрение за 61 тков яхъ вещество получается и и зо а с  $\mathfrak A$  и и и в. формула гораго  $\frac{\mathrm{CH_3}}{\mathrm{C.H_4}}\mathrm{CH(NH_3)*}(O)\mathrm{H.}$  Строечье его доказывается лицезомъ дать он-

тче ви двательнаго амитова о спирта, который окиплиет и вы соответствующий альде, иль, который по слособу , 199,3 дветь ахидокислоту тождественную в или лейципомъ.

Те и а р а г и и в очень распространень въ расгительномъ царствъ, особенно въ ростадъ бобовыхъ, въ нобъгауъ спарки и т д Въ рост кахъ лушива содержане его доходить отъ до 20 -30 въкса сухого вещества Онъ долженъ разсматриваться, какъ полуамидъ (165) амидовитарной кислоты СО<sub>2</sub>Н-СПоМ (-СН-СО)Н да и а р а г и и обмыливанъй онъ переходить въ а м и доя и г а р и ую, а с и а р а г и и ов кислоту СОЛН-СМИ. «СОД структуру которой можно опредълить при обработкъ сл алогистой кислоти при чемъ получается яблочная кислота. Полученный изъростковъ аспаралинъ пвогда правовращающи, по по большей части онъ вращаетъ илоскость полиривации влево. Лъвовращающее видоизмъненіе безвкусно, правое же сладко.

Гомологичное съ аспарагиномъ соединение представляетъ собою содержащися также въ прорастающихъ съменахъ г тута минъ. Онъ пред ставляетъ собою аминь х-амидоглугаровой кислоты.

При разложени облювыхъ веществъ кислотами, кромъ амидокислотъ, получаются и діамидокислоты, которыя должны быть здѣсь упомянуты.

Лизинъ (<sub>а</sub>H<sub>1</sub>,O,N распадается при гигени на кадаверинъ или пентаметилендіаминъ (162): такъ какъ онъ -какъ кислота—содержитъ одну карбоксильную группу, то вельдствіе этого расщепленія для него становится въроятной формула NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>), СП<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CO<sub>2</sub>H), согласно ко-

Е. Фингеръ доказаль эту формулу «питевом». Натріймалоповый офиръ смішивался съ у-хлорбутиренятрилом при чемъ получался у-ціаниропилмал новый эфиръ:

торой онъ является ж-з-діамидокапроновой кислотой.

$$(CO_{z}C_{z}H_{b})_{z}\cdot CH + Na + CLCH_{z}\cdot CH_{z}\cdot CH_{z}\cdot CN \Rightarrow (CO_{z}CH_{b})_{z}\cdot CHCH_{z})_{z}\cdot CN + CH_{z}\cdot CH_{z}\cdot CH_{z}\cdot CN \Rightarrow (CO_{z}CH_{b})_{z}\cdot CHCH_{z}\cdot CH_{z}\cdot CN \Rightarrow (CO_{z}CH_{b})_{z}\cdot CHCH_{z}\cdot CH_{z}\cdot CN \Rightarrow (CO_{z}CH_{b})_{z}\cdot CHCH_{z}\cdot CN \Rightarrow (CO_$$

При обработка алотистым в этилом в и алкоголитом в натри или и его выга даеть картолоксильного группа и получается латревал соло оксима

NC.CH, CH, CH, COOH CO,C,H,

Если этотъ оксимъ возстановить спиртому и натримъ, то одновременно груп на NOH превращается въ  $NH_1$  и сруппа CN+въ  $CH_2NH_2$ , вследствие чето по и чается

т. с. недфительный ананиъ.

Орнитинь вивлется ближейшимъ визшимъ гомологомъ лизина онъ имфеть формулу  $C_5H_{12}O_2N$ , или  $H_2N(CH_2)_3CH(NH_2)_3CO_3H$ , подъдъйствемь бактерій онъ даеть путресцинъ (тетраметнаендіаминъ); см. п. 162. Структура его довазывается синтеломъ Е.  $\Phi$  ж ш е ра (срав. п. 338).

**201.** Дъйствіемъ азогистой кислоты на этиловый эфирь гликоколя К ур ц і у съ получилъ своеобразное желтое масло съ характернымъ запахомъ, взрывающее ири нагръвания. Опо имъетъ составъ  $({}^{4}H_{6}N_{3}O_{2}, O$ но образуется по слъдующему уравнению:

$$C_2H_5O_2C\cdot CH\cdot NH_1+HNO_2=C_2H_2O_2C\cdot C +\frac{N}{N}+2H_2O_2$$

Это соединеніе получило назваше діа зо уксуснато эфпра. Оно способно къ самымъ разпообральну замъщения счёмъ и доказывается вышеприведения структурная формуда), относящимся къ тремъ груп намъ. Къ первой группъ принадлежатъ тъ же превращения, которыя протекають при выпадения азота діазогруппы. При смѣнивания съ разбавленными кнелотами получается, паприміръ, эфпръ гликолевой кведоты:

$$C_2H_5O_3C\cdot C \underset{H}{\longleftarrow} \underset{N}{\overset{N}{\swarrow}} + \underset{OH}{\overset{OH}{\longleftarrow}} = C_2H_5O_3C.CH \underset{OH}{\overset{H}{\longleftarrow}} + N_2.$$

Бредигъ нашель, что эта реакція очень сильно ускористся отъ каталитическаго дійствія водородныхъ іоновъ и на этомъ основанъ одинъ изъ чувствительнійшихъ методовъ открытія и количественнаго опреділенія этихъ іоновъ.

Такимъ же способомъ получается съ соляной кислотой монохлоруксусный эфиръ и съ јодомъ двуюдуксусный эфиръ. Съ органическими кислотами получаются эфиры ациди изликолевой кислоты;

$$\frac{N}{N} > \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_1 + \text{CH}_3 \cdot \text{COOH} = \frac{H}{\text{CH}_3 \text{COO}} > \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_1 + N_2 \cdot \text{COOH} = \frac{H}{\text{CH}_3 \text{COO}} > \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_3 + N_2 \cdot \text{COOH} = \frac{H}{\text{CH}_3 \text{COO}} > \text{CH}_3 \cdot \text{COOH} = \frac{H}{\text{COO}} > \text{CH}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{COOH} = \frac{H}{\text{COO}} > \text{CH}_3 \cdot \text{COOH} = \frac{H}{\text{COO}} > \text{CH}_4 \cdot \text{COOH} = \frac{H}{\text{COOH}} > \text{CH}_4 \cdot \text{COOH} = \frac{H}{\text$$

Нагрѣтый почти до точки кипѣны діазоуксусный эфирь можеть в самъ по себѣ отдавать весь свой азоть съ образованиемъ эфира фумаровой кислоты;

$$2N_s c H * CO_s C_s H_t = 2N_s + \frac{CH * CO_s C_s H_s}{CH * CO_s C_s H_s}.$$

Вторая группа одватываеть та превращенія, при которымь не пропедодить выдаленія газообразнаго азота, а пронеходить односторовній разрывь между діазогруппой и углероднымь атомомь. При этомъ получаются производныя пиразола.

Третья группа реакцій состоить въ присоединенняхъ, при чемь двойная связь между атомами азота превращается въ простую. Примфромъ можеть служить присоединеніе водорода, при чемъ образуется гидразоуксусная кислота, которая съ кислотами уже на холоду распадается на гліоксилевую кислоту и соль гидразина:

Водородный атомъ группы СНХ, способенъ заміщаться металломъ. Напримірть, натрій растворяется въздазоуксусномъ эфирість выділеннемъ водорода.

#### Бълки.

202. Эти сосдинен в, со јержащиси въ тълахъ всѣуъ живыхъ органи мовъ, какъ растительнаго, такъ и животнаго царства, вслѣдствие своего крайне сложнаго состава представляютъ большия затруднения изслѣдователю. Большое филологическое значене этихъ веществъ видно уже изъ гого, что бѣлки необходамы для питания человѣка и животныхъ и что сухое вещество организма животныхъ, не принимая во вимание жировъ и неорганическихъ составныхъ частей, почти цѣликомъ состоитъ изъ бѣлковыхъ веществъ. Тогда какъ при отсутствии въ пицѣ жировъ и углеводовъ животное можетъ существовать довольно долго при отсутствии въ пицѣ бѣлковъ оно быстро погибаетъ.

Пром'в сложности состава бълки обладають еще изкоторыми свойствами, затрудняющими ихъ изслъдоване. Такъ, за ничтожными исключениями, они неспособны кристаллизоваться и ил одинъ изъ нихъ не церегоняется бы в разложения. Следовательно, при опытах исъ белками мы не можемы пользоваться ни одинмы изы этихы важныхы вспомогательныхы способовы для отдыления яхы другь оты друга. При этомы многие изы бельковы презыплайно изменчивы и вы то же время не имыюты резыплы различій между собою.

Нодь названемы протенновых в веществъ или бълковъ ебыединиотея различныя гранны веществъ, содержащихъ азотъ Сначала мы раземотримы бълковыя вещества въ тъсном в смыс 11 элого слова, которыя называются также ест ственными бълковыми неществами. Какъ яв химическомы, такъ и въ физическомъ отношенияхы они часто очень сильно отличаются труга отъ друга поэтому мы сначала раземотримъ уарактериыя для бълковыхъ веществы и общи всъмъимъ свойства.

Бъльовыя вещества состоять только изълити элементовъ и отличаются другь отъ друга по своему процентному составу очень мало. Процентное содержание различныхъ элементовъ колеблется въ слъдующихъ предълахъ:

Углеродъ		. 50	- 55%
Водородъ		6,5	7.3%
Aloth		. 15	17,6%
Бислородъ		19	24 ,
t spa	,	0,3	2.4

Особая группа быковыхъ веществъ, нукленны, содержать также и фосфоръ.

203. Растворы обльовых веществы вст ога ически активны и вращають илоскость поляризаців всегда вліжо, більовых вещества относятся къ к о л л о и д а м ь, к. е, они не диффундирують черезъ пертаментими бумагу л т. д. Этимъ свойствомь ихъ часто пользуются для отділенія ихъ отть со лей и другихъ диффундирующихъ примъсси. Толььо очень пемпотія изг объжовыхъ веществъ получены до сихъ воръ къ приста личесьомь видь, напримърь, темоглобинъ и крованой альбуминъ; бо ныинство ихъ пред ставляють собою бількя аморфины тъла, которыя не обладають опредътевной точкой и завленія, но при нагръваная обугливаются и выділяють газы;

Многія бълковыя вещества можно от са гилать изы ихъ раство ровь, другія пъть этоть способъ представляеть важное вспомогательное средство для распознавана и отдъленія различных в родовь бълковых веществъ другь оть друга. Отеаливаніе производится по большей части поваренной солью или сърнокистымъ матиемъ, слъдуеть отмътить то обстоятельство, что не только вст бълковыя, но и протеиновыя вещества могуть быть нацъю выхълены какъ изъ нейтральныхъ, такъ и взъ кислыхъ растворовъ при насыщенли послъдинуъ сърновистымъ аммоніемъ

Естественный былковый вещества могуть быть постепенно другь и другомъ выдылены изы раствора при помощи увеличения концентрации вырастворы сърновислаго аммония (фракционное отсаливание). Концентрация кагой-иибудь данной соли, ыри которой начинается осаждение даннаго быльа, настолько же характериа для постадивно, какъ растворимость кристалическаго тыла Если отсаливание происходить при обыкновенной температурь, то былковый вещества че претерийвають никаких в изувлений такт какъ пость этой операции они импють ту же самую растворимость, что и до нея.

Бългоныя вещества могуть быть выдълены иль воднаго раствора спиртомъ, при земь они ве претерпъваюта ингакихъ вам\( \) вам\( \) вам они свертываюта ингакихъ вам\( \) происходить завже при випячения съ ведой. Каждое естественное бълговое вещество им\( \) ето предъленую точьу свертывания, те свертывается при опредъленной температурув.

При свертывания исчезають всё раздими вы растворимости отдъльных быловых веществы они становятся исрастворимыми вы нейтральных растворителях. Единственным средствомы перевести их снова върастворы служить обработка щелочами или минеральными кислотами. При кинячении несвернувшатося быловато вещества вы большомы количествъ уксусной кислоты или ра твора здалуы щелочей получають совершенно одиналовый растворы Былокы теряеть евойства свертываться при нагръвании, но однако его составы остается неизміненнымы. При примычени закой щелочи получается такы называемый альбуми и аты; если же кисичение производилось сы кисичой, то получается синточни и сацидальбумины. Альбуминаты и синтовины совершенно перастворимы нь воды, раствориются вы разбавленнымы, кастотахы и пелочахы. При пейтрализаціи растворювы выпадають.

Бълковыя вещества можно эсалиъ изъ растверовь мионии реикивами, при чемъ опи или сверъвълются или переходять въ перастворимыя въ водъ соединения. Свера экане производится минеральными каслотами, дучие всего азотной.

Нерастворимыя вы водь соединения получаются при длястви солей большинства тяжетых к металловы вы особенности сърновиелой мёди, хлорнаго желька и подмилениямо раствора сулемы. Следовательно, бълковыя вещества являются кака бы слабыми кислолами, длющими съ окнесями эпихы металловы соединения похожия на соли.

Нерастворимыя соединения бълковых в веществъ получаются также при дъйстви слабых в кислотъ слъдовательно, янчный бълокъ одновременно проявляетъ свойства кислоты и основания; въ этомъ отношения окъ

проявляеть полную аналогю съ главными продуктами своего расщендения амидокислотами. Изъ кислоть, съ которыми бълокь даеть такія нерастворимым соединения слъдуеть назвать дубильную, инкриновую, фосфорновольфрамовую и другакъ какъ послъдняя кислота проныводить полное выдълене бълка, то ею пользуются очень часто для осаждения растворенныхъ бълковъ наряду съ киняченемъ и ослжденемъ бълковъ при помощи спирта.

- 204 Существують различныя реакцій окрашивація на бълковыя вещества.
- 1) Миллоповь реактивъ (растворь лютножилой рати содержащи аютистую кистоту) даеть при кинячени съ бълковыми веществами красную свернувшуюся массу.
- 2) Ксантопротенновая реакція, т е женое окрашаване при нагряванія съ азотной кислотой.
- 3) Бтуретовая реакція при прибавлени бдкаго ктій и послідующемь при швання по каптямь разведеннаго (2) граствора сврповисдой міди получается ветикольнию фильеровое окращиваніе, эта реакція получита свое названіе потому, что точно такую же реакцію даеть бізреть (263).

Бълговыя вещества дълять на слъдующи трупны

- 1. Истественныя бытковых вещества:
- а) з (ьбумины кълних принадлежать кровлюй а нобумань, янчный, молочный и мускульный.
- b) т гобудня я: фибрипотену, краклиой стобущив, мускульным, янчный моточным растительный и клумочный глобуличь.
- с) свертывающіясь о́таковыя вещества фиотипотемь, міозинъ и міотенъ.
  - d) имплеральбумивые важинь, визеллявь,
  - И. Продукты превращения бълковых в веществъ
- и) изманенныя бъдковыя вещества синтонины и альбуминаты.
  - b) альбумозы и пејптоны.
- И Протенды соединения быва съ досним по большея части очень сложными тълами.
- вуклеопротенды соединенія пукленновой кистоты сь білкомъ.
  - b) гемоглобины.
- с) глякопротенты; соединения съ углеводами (стизевыя вещества, муцины).
  - IV. Альбуминоиды.

Здась мы дольны скалсть еще настолько словы объ особенныхъ свойствахъ каждаго класса.

Альбумины представляють собою нанболье извысным илегко полузаемыя быковых вещества; всь оня получены вы хорошо образованных в кристаллахы и вмысть сы тымы принадлежаль, къл немнотимы быкамы, о когорыхымы имыемы совершение опредстание убык (еле, чтэ они являются химическими индинадуумами. Оли растворимы вы чистои воды,

Путь незым выдынть изъ ихъ неитральных в раствором в ей \a t\ ии \lambda g \in \cdots a .акже и полудаемијенным в раствором стрпек е ано аммония. От ихъ они от планитех отъ глобутиновъ соторые всегда наубуятся вм вств съ иими.

Та обуданны одичаются отъ адъбумы объ что ихъ можно озганивать изъ растворовь, и тамъ что они не растворовся въ чистой водь. Но они растворяются въ расбазаенныхъ ней разывыхъ растворахъ соли и въ растворахъ утлекиелыхъ солей ще ючныхъ металловъ. При 30 они выдъляются изъ раствора сърнолислымъ магниемъ надъло, поваренная же соль не производить потнаго осаждены. Въ крисътлическомъ состояни глобулины не получены.

Свертывающияся быковыя вещества обладають евойствомъ свертываться подывлиянемы одного фермента, т. е. переходить вы промеъуточное состояне между рассвој евнымы и свернутымъ.

На следаль бумин а содержать фосфорт и представлють ссобо кисный тым, они огранивногь лакмусь вы красный цвыть, сами по себы длуго растворимы вы воды, из растворяются очень легко въ виды своихы щеточныхъти и аммоничныхы сотей. Растворы ихы содей не свертываются и не изм'яниются при кипяченіи.

О продуктахь превращения быльозыхь веществы, помыценныхь вы группт На, кыше было уже сказно Изы всых протенновыхь веществы сотвыствующимы гидролизомы можно получиты продукты, облыдающе общими свойствами быловыхы веществы, именно, нерастворимыхы яы спарты и дяющихы какы ксантопрозейновую, такы и быурстовую реакци, эти всирствы называются сем. И больбумовами и пецтонами. Они подучаются также ири двистви жезудочнаго гола на протенновый вещества и могуты разематриваться, какы промежуточные продукты полнаго гадролитическаго распрацения при этомы альбумовы столеть блике кы протенновымы веществамы, а исптоны кы амидокислотамы.

205 Къ бънковымъ веществамъ въ тъсномъ смыстъ фотого слова очень бънко стоятъ протенды, подъ которыми подразумъваютъ соединени бънковъ съ другими, по большен части очень сложными, органи-

ческими соединениями. Они нерастворимы въ спиртъ, какъ и сами бълки: почти всъ свертываются спиртомъ.

1 Ихклеопрозенды называются такъ петому что составляють главную составную часть клаточных в ядеръ. Оки представляють собою соединены бълка съ фосфораой вля ихклейновой кислотами Подт нуклейновой водразумъвають фосфорную кислоту, насыщенную отчасти основными неществуми, какъ зи оксантивъ, гуавинъ, клайнит вт д Соотвътственно этому составъ пукленновъ существенно от имается отъ состав бълковъ; содержине уттерода доходитъ почти до 41 для сторода до 31° и фосфора—до 5,7%,

Извленны обладлють элльно вислымы харыктеромы, они перастьоры мы вы водь, растворяются вы гламу пелочамы и совершение верастворимы вы разбавленнымы ыпслотамы. Они дають ингментныя реакцие бысковымы веществы,

- 2. Гемоглобины представляють собой соединения бытковых в веществы съ содержащими желыю пигментами. Гемоглобины красящее вещество красных кровяных париковы оны распадается на быткы и гематиль, Гемоглобинь соединяется съ вислородомы и превращается при этомы вы окентемоглобинь, который тегьо отдаеть свои кислороды и такимы образомы обусловливаеть окислительный процессы, следствиемы котораго является развитие теплоты вы животномы организмы. Сы окислю углерода оны даеть сложный продукты присоединения, который уже неспособень соединятыся сы кислородомы. На этомы обстоительстве и покоптем ядовитое дыяствие окисн углерода. Оксинемоглобины при обработы, уксусной кислотой и повыренной соллю даеть солинокислый гематины, названный геми и омы, кристаллизующийся вы удрастерныхы крастиобурыхы табиндахы. Образованы этихы кристалловы представляеть бытышую важлюсть вы судебной мецициих для миыроскопическаго изслыдования даже чрезивичайно старыую кровяныхы пятень
- З Гляковротейцы соединения бѣдковых веществъсъ углеводами. Въ вимъ отпосита муцинът вти слизевы и меществъсъ Какъ и нувъеоальбуминъ, они обладають кислотнымъ характеремъ и перастворимы въ чистой водь, но растворимы въ очень слабамъ растворахъ щелочей и известковой водъ Полученный растворь пепіраленъ, им'егъ сличетый видъ и не свертывается при кинячения. Въ отличе отъ облюзыхъ веществъ въ гѣсномъ смъклѣ слова эти растворы не осаждаются дѣйствиемъ азотной кислоты. При кинячении съ вислотами или щелочами получаются съ одной стороны синтонных или нептоны, а съ другой углеводы. Вслъдетвие присутствия (не содержащихъ азота) угтеводовъ содержане азота въ муцинахъ значительно меньше, чѣмъ въ бѣлкахъ; опо достигаетъ только 11,7—12,3%.

206. Альбуминонды отничаются отвобыковы вы твеномы мыслв слова еще больше. Они содержатся только вы твать животныхы и всетда вы нерастюренномы видь, такъ какъ они образують органическую составную часть костей и энидермы.

Различають при рода ихъ кератинъ, втастинъ и коллагенъ.

- 1. Кератин в образуеть главную составную честь эпидермы, во тогь, ногой, коныть и перыяв. Онь особенно богать сврою (4—5% а) Продусты его расщенления походять на продукты разложения быковъ Есратинь даеть съ длотной вислотой всантопрозенновую реакцю Этой же реакцией обусловливается окраниваные, проядводимое алотной вислотой на нашей кожь.
- 2 Зластия в образуеть элестическия волокил соединительной тклии, которыя во многихь мастаха, тала соединяются въ связки. Клиественный составъ продуктовъ его расщен е мя похожъ на составъ продуктовъ расщепления твердыхъ бълковъ Въ разбавленныхъ кислотахъ и щелочахъ эластинъ совершенно перастворимъ.
- 3. Коллагены представляють собой наиболье распространенные альбуминовды вы нашемы тыль. Они образують между прочимы выжныйшую составную часты соединительной ткаии и урящей.

Во многих отношениях они отличаются ота быкова вы тъсномъ смыслѣ слена По своему составу они отличаются отъ послѣдиихъ большимъ содержанием взота (17,9° с). Они не содержать ароматическихъ ядеръ, при гидролитическомъ расщеплени они даютъ не зирозинъ, а гликоволь, являющийся плиоотъе важнымъ продуктомъ ихъ расщепления. Вмѣстѣ съ тъмъ получаются теицинъ, аспаравиновая и глутаминовая кислоты.

При кинячения съ встов кола пенья пригостивняють воду и переходять въ глутин в или клей. Рассворъ клея че огаждается азолюнили другими минеральными кистотами, по осаждается сучемой въ присутствии соляной кистоти. Кромъ того клей осаждается танииноми. Чистыци бездавляный костяной клей налывается желатиномъ.

207 Въ нимнихъ животныхъ найденъ рядъ веществъ, которыя по своимъ химическимъ скоиствамъ болье или менъе приближаются къ колланенамъ или даже къ властину. Изъ янхъ следуетъ назвать с по или и ъ. главную составную частъ плавниковъ; онь гораздо устойчивъе коллагена по отношению къ баритовой водъ и раствору ъдкаго натра. При полномъ гидролизъ его киниченемъ съ разбавленной сърной кислотой получаются лейцинъ и гликоколь, но не тирозинъ, чъмъ доказывается, что онъ представляетъ собой коллагенъ.

Пелкъ при продолжительномъ кинячени распадается на фиброинъ, который даже при 2007 не измъняется подъ дъйствимъ воды, и серицинъ или шелковый клей Паконецъ можно упомянуть еще о корненнъ, органической составной части коралловъ При гидролитическомъ разцеплени онь даетъ тейдинъ и ароматическия вещества неизвъстнаго состава.

## О строеніи молекулы бълка.

208. Попытки опреділить строеніе быковой молекулы, произведенныя въ теченіе прошлаго столілів, показали что опо очень сложно. Къ этому взіляду пасъ приводить крлинее разнообрале продуктовъ расщениемія біздка.

При сухой перегонкт было чолучено черное масло, содержащее цф. лый ряды азотистыхы оснований кромт, того образуются синильная кислога. И 8,00 Д 0, бензоты и его томологи и многія другія тыла. При гиненш вмѣсть съ аммільомъ и етроводородомъ образуются летучія жирныя і ислоты (масляная и вилергановая), амидокислогы (леяцинъ и тирозипъ), сълголь, итоманны, крезоль и т. д. При силавлени съ тадкимъ кали главнымъ образому получаются тъ же самые продукты.

Окнеление производится раздичнымъ образомъ при чемъ опять таки выдъляются НСУ, нитрилы, бензойная кислота, вуъстъ съ нълымъ рядомъ летучихъ жирныхъ кислотъ.

Такимъ образомъ каждый новый приемъ даетъ все воиле и новые продукты расцепления и все же до сихъ поръ не удалось составить яслаго представленля о строени молекулы облак, потому что всё эти польки расцепленоя даюту вь результать аморфиыя вещества трудно поддающием опредълению. Поэтому нужно разсматривать какъ больной шатъ вперсдъ попытку Шлот цел б е р г е р д которому удалось нагръванемъ съ бъритовой водон въ лагоклавъ до высолой температуры (200) въ печене ибсколькихъ часовъ разложить бъльи на яснокристал ическия нещества. Въсъ продуктовъ расцепления спо удаления баригал превосходитъ въсъ исходиату матерала; постъднее обстояте иство можетъ бътъ объяснено только пригоединениемъ воды Другимя словами при дъйстии баритовой воды происходитъ гидролиль бълка въ криста гическия производныя.

Раздъление въ высшей степени сложной смъси получениой послъ этой реаьци, ему не удалось вполнѣ онъ могъ выдѣлить то нко нѣкоторыя трудно растворимыя вещества, какъ лейцинъ и тирозинъ. Но при помощи анализовъ и на основании свойствъ этой смѣси можно ясно показать, что она представляетъ собою смѣсь амидокислотъ Главнымъ результатомъ блегящихъ опытовъ. Шютценбергера, подтвержденныхъ сотиями анализовъ, является то, что отдільными элементами молекулы бълка являются амидокислоты такъ же точно, какъ монозы являются элементами полюзь (220). Продукты расщеплення, полученныя раньше, можпо разсматривать, какъ продукты разложення амидокислоть,

- 209 Для того, чтобы получить болже ясное представление о строении молекуты бълка, нужно знать, какое количество различныхъ амидокислоть получается изъ опредъленнаго рода бълка. Для этого сложная смъсь амидокислоть должна быть разложена на отдъльныя составныя части, это удалось Змилю Фишеру. Такъ какъ фракціонная кристаллизація Шют цейбертера не приведа къ цъли, то Фишеръ переводиль амидокислоты въ паъ эфиры по способу, указанному въ и. 199, и затъмъ раздълять эту смъсь фракціонной перегонкой въ разръженномъ пространствъ При помощи этихъ важныхъ изслъдований теперь изучены слъдовние продукты расцепления которые получаются гидролизомъ бълковыхъ веществъ.
- 1 Одноосновныя моноамицовислоты, гтикоколь, аланииъ, с-амидова гертановая кистота тейцинъ (200), фенилатаинвъ.
- 2. Двуссновныя амидокистоты: аспаратиновия и глутамииновая (амидоглутаровая).
- 3. Діамидокислоты оринтинь, лизинь (200); «юда можно причислить и аргининь, получающийся присоединениемь цизнамида къ орнитину (266).
- 4. Амидокистоты, содержащия гидроксильную группу: изваихь извистенть уже давно тиро зи и в (357) поздаве открыть сериить СНОН СНХИ $_2$ С $O_2$ Н, который синтетически межеть быть получень изь гликоде-

ваго альдегада. СН о
$$\mathrm{HC}_{\Theta}^{\mathrm{H}} \to \mathrm{CH}_{2}\mathrm{OH} \cdot \mathrm{CH}_{1}^{\mathrm{H}} + \mathrm{NH}_{2} \to \mathrm{CH}_{2}\mathrm{OH} \cdot \mathrm{CHNH}_{2}$$

- ${
  m CO}_2{
  m H}(199,3),$  откуда выведится его структура, подтверждаемия сще тымъ, что онь возстановляется въ  ${
  m 2}$ -аланинъ Затъмъ нужно назвать еще одно сложное тъло  ${
  m C}_2{
  m H}_{\rm a}{
  m O}$   ${
  m N}_2$  дтаминотртоксидодекановал кие 40-та—продуктъ расщепленія казениа.
- 5. Соединения създики той цвилю, содержащей азотъ сюда принадлежатъ 2-п и р р о л и д и и к а р б о и о в а я к и с л о т а (на ванцая Ф и ш еро м ъ пролимомъ) и о к с и п и р р о л и д и и ъ 2-к а р б о и о в а я к и с л о т а (оксипролинъ). В вроятио с и с т и д и и ъ С, И,О, У и т р и и т о ф а и ъ С, И<sub>1</sub> О<sub>2</sub> У<sub>2</sub> содержатъ такую же цвиль, хотя структура ихъ еще не установлена.

Последнее соединение характеризуется темъ, что оно дастъ съ бромной водой фиолеговый осадокъ или окранивание.

6 Тъла, сотержащия съру: между инми наиболъе важнымъ является цистинъ С, П<sub>2</sub>, О<sub>3</sub> № вещество относительно котораго уже въ началъ произнато стольтия быто установлено, что опо представляетъ главную составную часть мочевого камви Его строеще СО<sub>2</sub>Н-СНМН «СН<sub>2</sub>S» SCH<sub>2</sub> «СПМН<sub>2</sub>СО<sub>3</sub>Н при возстановлени онъ переходитъ въ цистейнъ СО Н-СНМН «СН<sub>2</sub>SH, который при опислении на воздухъ снова дастъ цистинъ Структура цистейна доказана образованиемъ его изъ бензоплеерина (С.Н.СО у N) сплавлениемъ послъдюнго съ Р<sub>2</sub>S , при чемъ группа СП<sub>2</sub>ОП превравдется въ СН<sub>2</sub>SH. Отщеплениемъ бензоила получается цистейнъ.

Нужно еще замітить, что Филгеръ производить гифолизь книяченість съ концентрированной соляной или 25°-ой сідной кислотами, такъ какъ оказалось, что при этихъ условіяхъ гидролизь идеть легче, чёмъ съ баритовой водой.

() количественному опредълении продуктову расщениены былкову, полученных по методу Ф и ш е р а (методу сложных эфирову), мы з дже сообщиму только вкратць, при чему нужно замътить, что ву большинствь случаеву удавалось получить не больше (0), (а часто гораздо меньше) былка ну видь опредъленных соединений; остальная часть продуктову расщенления не могла быть опредълена вслудствие крайней трудности этихь опредъленый

Отдъльные быковыя вещества оказываются довольно простого состава, такъ какъ предуктомъ ихъ расщеплени оказывается почти исключительно одна амидокислота. Еъ бълкамъ этого рода принадлежатъ сальминъ и глупениъ ведества, получениля Косселемъ изъянчекъ лососи и седьди в дающи при разтожения 84.3 82.2°, аргинина. Но въ подавляющемъ большинствь стучаевы былы дзють цылый рядь амидолислогь и консчио въ очень различныхъ количествахъ для каждаго отдельнаго чтена. Главную составную часть ихъ по количеству почти всегда представляеть дейцинь, напримъръ, нь темег (обинъ, кератинъ и жастинъ: только нь фибронић и клећ лешина горадо мешане и первое мъсто по количеству гуть принадлежить гликоволю. Изъдвуссновныхъ амидокислоть аспарагинъ по большей части встръчается въ шичтоживкъ количествахъ; въ кавений содержился значительное количество глугамина. Тироливъ представляеть главную составилю часть продлетовь расщепления фибронна вибств еъ аланичемъ и гликоколемъ. Цистинъ является важной составной частью кератина; изъ коровьей шерсти его получено около 8/, Следующая таблица даеть и которое представление о состава бълковых веществъ. Цифры обозначають проценты:

	1	Геногло-	Казениъ	Kien	Кератинъ	фиброинъ паъ пе-ка.
[ 105056.11		5.3	U	10.5	4.7	M1 02 0
Аланинъ	F	4	0,9	0,8	_	21
Ленцинъ		27,6	10,5	2,1	7,1	1,5
Аслај устоговал ки з		4.3	1.2	0.6	·	1
Гаутами новая кисл,		1,7	10,7	0,9	8,7	_
Аргинкиъ		5,2	4,8	7,6		1
1 нотидинъ		10,5	2,6	0,4	_	
Тировинъ	t	1,8	4,5		8,2	10
Пролина		2,3		5,2	3,1	_
Пастинъ		0,8	0,1	_	8	_

210. Разръщивь вопросъ о составт молеку из бълка. Фишеръ приступить къ разръщению проблемы, разръщене которой издавна считалось главной задачей органической уници, а именно съ синтезу бълковыуъ веществъ.

Уже давно держались убъждения, что амидокислоты должны быть свызаны между собою "амидообразно", какъ възглицилглиции ХИ. СО

УНСИ «СО.И гдж одна молевула гликоко и присоединяется къ карбопсильной группт другой такъ же, какъ въ амидауъ кислотъ. Но только благодаря изследованиямъ Э Флинера это мики,е бъло подтверждено окончательно. Именно, сму удалось остатки различныхъ амидокислотъ соединить указаннымъ образомъ другъ съ другомъ, при чемъ получились соединения, назвлиналя имъ по тил е и глами и сченъ суодяви съ естественными пентопамы Соотвътственно ихъ съособу образования они должны имъть вышеуказанную структуру.

(c) (C), (C),

Подътранситель следую щетом и сто, к ак израто пристеписаль 1 мо. 1130 и дветь динентид

Если динентидь въ ра творт угористато ацетила обработать  ${\rm PCI}_5$ , то карбоисиль превращается въ (ЧН) и этоть угорангидридь нова можно внести въ другук амидокислоту:

$$\begin{split} \mathbf{NH_3CH_3 * CO * NHCH_3 * COC} + \mathbf{H_3NCH_3 * CO_3C_3H_3} &= \mathbf{HC' + NH * CH_4 * CO * NHCH_2CO * NHCH_4 * CO_3C_3H_3}, \\ \mathbf{H_{DB}} &= \mathbf{MC' + NH * CH_4 * CO * NHCH_2CO * NHCH_4 * CO_3C_3H_3}, \\ \mathbf{H_{DB}} &= \mathbf{MC' + NH * CH_4 * CO * NHCH_2CO * NHCH_4 * CO_3C_3H_3}, \\ \mathbf{H_{DB}} &= \mathbf{MC' + NH * CH_4 * CO * NHCH_2CO * NHCH_4 * CO_3C_3H_3}, \\ \mathbf{H_{DB}} &= \mathbf{MC' + NH * CH_4 * CO * NHCH_4 * CO_3C_3H_3}, \\ \mathbf{H_{DB}} &= \mathbf{MC' + NH * CH_4 * CO * NHCH_4 * CO_3C_3H_3}, \\ \mathbf{H_{DB}} &= \mathbf{MC' + NH * CH_4 * CO * NHCH_4 * CO_3C_3H_3}, \\ \mathbf{H_{DB}} &= \mathbf{MC' + NH * CH_4 * CO * NHCH_4 * CO_3C_3H_3}, \\ \mathbf{H_{DB}} &= \mathbf{MC' + NH * CH_4 * CO_3C_3H_3}, \\ \mathbf{MC'$$

Сходство атихъ полишенти (овъ сименно высшихъ) съ естественными пентонами видно изъ слъдующаго сопоставления свойствъ, которыя общи тъмъ и другимъ, большинство тегко растворимы въ водъ и мерастворимы въ сивртъ; полишентиды и нентоны которые трудно растворяются въ водъ, легко растворяются въ ще ючахъ и кистотахъ, Большинство ихъ и извится только выше 200 разлагаясъ из вислотой дають буретовую реалили, они осаждаются фосфорновольфрамсвой кислотой дають буретовую реалилю, щри чемъ полишентиды дають ее тъмъ виственифе, чъмъ длинифе ихъ цынь. Кинячениемъ съ концентрировлиной соляной кислотой из течене з часовъ они гидролизируются илира обыкновенной температуръ устойчивы по отношению къ щелочамъ; гидролизируются союмъ навърсатической жетезы. На основания всего этого физи е ръ разематриваеть получене не инентидовъ, какъ начало систеза естественныхъ целоновъ. Въролню постъдне представляють собою смъсь различныхъ полишентидовъ, которые не удалось еще отдълить другъ отъ друга.

Доказательствовы того что вы 61 глевых и веществах и амидики догы свизоот другы сы другомы амидообразно стемить постепень и раздолет и использаний облить крыжой соливой ки лотой, то образуется серикона в который при киплести се отой кислотой превращает в вы лештовы Сокомы наикреатической желевы иль эгого нецтовы можно выдалить гирозины. Вибсты съ отимы соединенемы образуется новый пелсоны который такть еще буретовую реакции Но есличото второй не понь на рітьсь (аритовой возой, то ота реакции исчечаетт и изт полученных продуктовы разделати мож со выділять вон естить, глипатавлий...

211 Относительно молекулярнаго въсл бълговых в веществъ у илевизтъ на цежных в свъдън,й одилко есть укалания, это онъ олень высогъ.
Бълги понытки опред четь молскулярный въсъ крюскопическимъ путему,
но при этомъ наблюдьюсь олень малое вопижене то ски замерзания, которое кългому же можно бълго принисать при утствно слъдовъ минеральных в солей, содержавнихся вългены уствижень почти не поддаминуся удаленью Течно талъже не разръдень попросъ, ве находятся и
бълки вължидкости вълсогоящальномъ состоящи, что (бластъ совершенно белуъльнымъ молобные опыты такъ какъ коллонды не вызывають доинжены точки замерзания ("Неорт Хим" и 195)

Изкоторыя указання → мотекулярномы высы можеть дать содержаніе съры вы быткахы съры бываеты до 11. Такъ какъ вы одной частицѣ былка не можеть быть меньше одного атома съры, т. е. 32 высовыхы части то 1 с съры позволяеть съвлать заключение, что молекулярный высы бытка равенъ 3200 при содержани одного атома съры вы частинъ бытка. По содержанію жельза вы гемоглобинѣ на основани подобныхы разсужденій мы приходимы къ за-

ключеню, что молекулярный вѣсъ послѣдняго около 12500; точно такъ же и другія данныя говорять за то, что молекулярный вѣсъ мно̀ги\ъ о́ѣлковыхъ веществъ лежить около 10000.

На основании только что паложеннаго представления о строении бълковыхъ молекуль теоретически можно предвидъть почти безконечное разнообразие бълковыхъ веществъ, если даже принять во вниматие только различе рода и количества амидокислотъ, изъ которыхъ построены молекулы Если мы допустимъ, что молекула бълка построена иль 20 (что, конечно, очень мало) различныхъ амидокислотъ, то такую молекулу можно представить въ видъ

гдѣ А—радикалы амидокислоть. Если порядокъ этихъ остатковъ будетъ мѣняться, то каждая новая группировьа дасть повый изомерь. Теория перестановокъ доказываетъ, что количество изомеровъ будетъ:  $20 \times 19 \times 18 \times ... \times 3 \times 2 \times 1 - 2 \cdot 3 \times 10^{18}$ , т. е. 2 · 3 трилліона Однако есть еще дальнѣйтия указашя на то, что это число должно быть увеличено. Во-первыхъ, пространственное расположене. Нѣкоторыя амидокислоты содержать асимметрическіе атомы. Если число ихъ въ мотекулѣ n, то число стереоизомеровъ—2°. Если въ вышеприведенномъ примѣрѣ n=10, то каждое изъ этихъ 2 · 3 трилліона тѣлъ дало бы еще  $2^{10}$ =1024 оптически изомерныхъ формъ. Во-вторыуъ, въ амидокислотахъ можетъ содержаться группа

СО•NН какъ въ этой, такъ и въ ен тавтомерной формѣ СОН) № - Поэтому количество изомеровъ почти безгранично. Оно такъ велико, что можно допустить, что каждое живое существо (которое вѣдь всегда отлично отъ каждаго другого) имѣетъ свои собственные бѣлки и что безконечное разнообраме формъ, проявляемое органической природой, отчасти можетъ быть объяснено изомертей бѣльовыхъ мочеку гъ

## Многоатомные альдегиды и кетоны. Галоидныя соединенія альдегидовъ и нетоновъ.

212 Простыйними предстаниельмы в словых у альделид вы является вы обесать, соединение двухы до деналькую пруппы

Это осдинение получается слідую цимь образоми ви высокій некланным циливіры нальвають крінкой адотной ки мін и поклавают се верху спомь води на который вы вою очередь наливають лей видів при теми убло заботнить я о тумь чтоби осдільные мой е смінцивалне. Ісакі зоона вили лють и сларть дифуніпруюти вы воду, вы которой и произстити по печетье оки тенне спирта вы глюмаль при одновременноми образова и тик ствей и одав зе вой кислоть.

Глокез із представляеть собою безцвътихю аморфихю массу, которая во влажномъ состоящи легко растворяется въ водь, но будучи высущена (въ вакуумъ при 110 - 120), очень трудно переходитъ въ растворъ Извъстень полимерь незавъстной величины, который, будучи растворенъ въ водь, реагируетъ, какъ простая молекула. При перегонкъ полимера съ пятиокисью фосфора выдъляется окращенный въ ярый смарагдово в леныи цвътъ газъ, который въ сильно оулажденный въ ярый смарагдово в леныи цвътъ газъ, который въ сильно оулажденным приемникъ превращается въ прекрасные желтые ъристаллы, обезцяжчивающеся при да выбъйшемъ оулаждении Точка плавления этихъ ъристалловъ лежитъ при 15 и полученная жел тая жидкость кинитъ при э1. Это мономолеку вярный глокадъ, способный сохраняться только короткое время, въ присуствия слътовь воды онь быстро переходитъ въ полимеръ. Это простъй вли представитель окращенныхъ соединений состоящихъ только изъ углерода, водорода и кислорода

Строен,е плоксаля, какъ двойного альдегида, вилно изълото, что онь соедивиется съ двумя частицами кислаго сърнистоки чаго натря и образуеть дюксимъ Затъмъ одъ даеть и други альдегидныя реакци напримъръ, на образование веркальнаго налета серебра Приссединяя два атома кислорода, глюксаль переходитъ въ щавелевую кислоту двойной альдегидъ которой онъ представляеть собою. При обработкъ ъдкимъ кали изъглюксаля получается гликолевая кислота, при этомъ одна альдегидная группа возстановляется, а другая окисляется. Можно представить, что происходитъ присоединение частицы воды по схемъ.

$$c_0^H c_0^H + H o = cH oH \cdot cooh$$

Негаримя платьде идь  $(H_{\bullet}^{\bullet}CH_{\bullet}CH_{\bullet}CH_{\bullet})$  тучень Гаррие обработкой озоножь далита  $CH_{\bullet}^{\bullet}CH_{\bullet}CH_{\bullet}CH_{\bullet}CH_{\bullet}CH_{\bullet}$ , даляюрен заго въ хаоро формѣ. Образуется продукть присоединевія:

т. е каждая двойнат свизь приследивлеть о из ходект у осност 11 г пасолонное педивенте пред тавляеть собою спрогообразих в прив катую жиль ть эт состорожпом в патравляти съ водою раз всающуюся съ образоваться в мын пазванявто дамладатида.

Гартте готучить вінай рить такихь о соги сожь при чемь твойная свивь, какь и вы тапномы стучаі метда при остримені (), Су во ою опр. эбыкновенно разлачаются по схемі:

$$>$$
C - C< + H<sub>2</sub>O = >CO+OC<+H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>.

Въ тихъ озонитахъ и ихъ послътующихъ ращенияхъ вод и инфонъ премрасное вслочогательное сретство для опредълени положения двойныхъ связей. Опредъление это было напримъръ гроизведено тля отенновой ин тогы, при чемъ подтвердилась ся формула, данная въ п. 144

## Динетоны.

213 Спо обы образования в свойства этихъ тілъ различны, смотря по радстонню карбонильныхъ группъ другъ отъ друга. Извъстны 1-2-

дикетоны  $({}^{1}_{1}) \cdot ({}^{1}_{2}) \cdot ({}^{1}_{3}) \cdot ({}^{1}_{4}) \cdot ({}^{1}_{$ 

группой СО-СП,-СП,-СО , и высите.

1 2-д и к е т о и ы. Можно было бы думать, что эти вещества мог и быть получены искусственно путемъ отняти улора изъ улорангидридовъ кислоть при помощи металла:

но осуществить этого не удадось. Все же удалось подучить 1-2-дикетовы другимъ путемъ Если къ кетону прибавить алотистопроизводное вредѣльнаго углеводорода и немного солиной кислоты, то группа СН<sub>1</sub> превращается въ группу С=NOH;

$$\begin{array}{ccc} R \cdot CO \cdot C \cdot H \cdot P \cdot R' & \longrightarrow & R \cdot COC \cdot R' \\ & O & & & & & \\ NOC_5 H_{11} & & & NOH \end{array}$$

Такія соединенія называются и со и и трозокето и ами. При кипяченій съ разведенной сърной кислотой группа оксима отщепляются въ формъ гидроксиламина и образуется дикетонь. Такимъ способомъ могуть быть получены также соединенія, которыя представляють собою одновре-

Длацетиль (Н<sub>3</sub>-CO-CO-CO), получается этимы способомы изы метизгилкетона Оны греплаванеть собою жеттуя жидкость — в острама — адковатымы запахомы и растворамы вы вода — со чары тохожи по цвтту яз хлуы. Точка коминии 846, уділья да ябы в 0973 при 20 Сонь обладаєть всіми свой гвами вещутва сы двуха карбональными прупцами, присостанлеть 2 молекулы. ИСХ дасть моло- и дюксимы и т. д. Что обт. каде у ильным прупцы таклямистьно стоять вы немы рядомы, можно доказать реакцией на перекись водорода, при чемы дъщенить лескопереходить цф икомы вы 2 мом, ук усной вислоты

$$\frac{\text{CH}_{x^{*}}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_{b})}{\text{OH} + \text{OH}} = 2\text{CH}_{x^{*}}\text{COOH}.$$

1-3-дикетоны приготовляются по способу конденсация открытому Клаизеномъ и Вислиценусомъ, который вообще можеть примъняться для ихъ получения. Конденсирующимъ средствомъ служитъ этилатъ натрия. Если его смъщать съ сложнымъ эфиромъ, то образуется продуктъ присоединения:

$$R \cdot C \cdot \frac{O}{OC_2H_s} + \frac{Na}{OC_2H} = R \cdot C \underbrace{\begin{array}{c} ONa \\ OC_2H_s \\ OC_2H_s \end{array}}_{OC_2H_s}$$

Затімъ на этоть продукть присоединения кетопъ  $R_i$ -СО-СН, реагируеть своей метильной группой такимъ образомъ, что отшепляются 2 молекулы спирта съ образованиемъ продукта конденсація:

$$R*C = \begin{array}{c} ONa \\ OC[H] \\ OC[H] \end{array} + \begin{array}{c} H[CH*CO*R] \\ H[CH*CO*R] \end{array} - R*C = \begin{array}{c} ONa \\ CH*CO*R' + 2C[H]O. \end{array}$$

При обработкъ втого продукта конденсаціи разведенной кислотой Vа замъняется Н. При втомъ должно было бы, судя по структурной формуль, получиться вещество, содержащее гидроксиль у углерода съ двойной связью По мы уже видьли (136), что такія соединенія вообще неустой-

чивы и что группировка ССН почти всегда самопроизвольно пере-

>0H

ходить въ-  $CO = CH_2 = T$ очно такъже и здѣсь: изъ  $R \cdot C = CH \cdot CO \cdot R'$  получается  $R \cdot CO = CH_2 = CO \cdot R'$ , то есть  $1 \cdot 3$ -дикетонъ.

Друг. в способы волучения 1. Едикетоновы состоиты вы дайствии удорангидрилова вислогы на награевыя произволямя гомологовы ацетивена.

$$CH_{s}(CH_{s})_{s}(C) = C \cdot COCH_{s}$$
. норм. нагрій- алеристый алеристый алеристы

При обработкі полученнаго такимъ обравомъ кетона концентрированной сірной кистотой экъ присоединяетъ воду и получается дикетонъ.

$$\begin{array}{cccc} \operatorname{CH}_{3}(\operatorname{CH}_{2}, \operatorname{CC} & \operatorname{C+C}(\operatorname{OCH}_{3} + \operatorname{CH}_{3}(\operatorname{CH}_{2})_{4}\operatorname{CO+CH}_{2} + \operatorname{CO+CH}_{3}, \\ & + \operatorname{C} & \operatorname{H}_{2} & \operatorname{C+C}(\operatorname{OCH}_{3} + \operatorname{CH}_{3}(\operatorname{CH}_{2})_{4}\operatorname{CO+CH}_{2} + \operatorname{CO+CH}_{3}, \end{array}$$

Въ этихъ дикетонахъ водородъ способенъ замъщаться металломъ. Они имъютъ характеръ слабыхъ киелотъ, постоянная диссощаци для СН «СО«СН,«СО»СН, а цет и л а цет о и а, напримъръ, оченъ мала. Такъ какъ здысь одна метиленная группа стоитъ подъ влишемъ двухъ отринательныхъ остатковъ (СО), то тегко допуститъ что способны замъщаться метал юмъ водородные атомы именно этой группы. Это видио также и изъ того обстоятельства, что способны замъщаться только два атома водорода јети бы это скойство быто присуще котороднымъ атомамъ обътих мети попул группъ то неть за быто оы понятъ, почему не всъ шестъ встрющихъ этох ал за постъ допуль в тох в се състъ замъщаться, такъ какъ от състань в сустанъть с състанъ замъщаться, такъ какъ от състань в с состанъть с състанъ

ptakti on (II) ( crops on digital

плутность наровъ которой была определена К им Сом ъ что привело къ формулъ  $A(C_nH_nO_n)_{n_1}$  въ которой адюминий являет я грематомным в элементом ь.

Эти металлическия соединения обладають свойствами сильно отличающимися от в свойствь обык новеньых в отей Млогіл из в них в растворимы в в белзо (в хтороформ'я пругих в органических в жидко тях в, на что неспособлы настоящия соли. Их в водный растворы проводить стектриче тв в только чрезвычайно слабо обласов вить не дають или дають очень хедленью обычным реакции на четальны и так в же, как в окисным срединены жельза или алжиния когда о вляване и кластов очень слабы не подвергаются сид отитиче кой и славцы в в в ных распорах в, так в как в диффундирують без в рыноженыя черезь периаментымо сумацу. Исстому опф очень похожи на плава тук рууть которая тыже, в старстве почти поднаго отсутствия диссоціація, же проявляеть свойствь обых говенных в слеб

1.4-дикетоны. Каки примърь соединений этого класса нужно палвать а цетонил и цетонъ ( H<sub>2</sub>-CO-CH<sub>2</sub>-CO-CH<sub>3</sub>, получение кототораго будеть дано поздиће (245,4). Онъ представляеть собою белдвътную жидкость съ прытнымъ запахомъ, съ точкою клитьны 1941 и удвлынымъ въсомъ 0,970 при 211. Изъ этого и изъ другихъ 1.4-дикетоновъможно получить соединешя съ замкаутой атомной дъпью о чемъ будеть сказано поздиће (401—403)

#### Галоидныя производныя альдегидовъ.

214. Изъ этихъ соединений большое значение имъетъ улораль или трихлоруксусный альдегидь (°СІз с нь болорый кристаллизуется съ 1 частицей воды и въ этомъ видъ подъ названиемъ хлоральгидрата примъняется, какъ особенно хорошо дъйствующее снотворное средство. Технически хлораль получается при пропускания тщательно высущеннаго хлора черезъ абсолютный этиловый спиртъ, который предварительно долженъ быть хорошо охлажденъ: черезъ изсколько дней реакция замедыется, тогда температура постепенно повышается сначала до 60 г. а затъмъ до 100°. Пропускание хлора предолжается до насыщения спирта. Течение реакция можно представить себъ слъдующимъ образомъ: сначала изъ спирта образуется альдегидъ, который затъмъ превращается послъдовательно въ ацеталь, дихлорацеталь и трихлорацеталь. Послъднее соединение переводится получающейся при этомъ соляной кис-

лотой въ алкоголитъ улораля  ${\rm CCl}_3{\cdot}{\rm CH} = {\rm OC}_2{\rm H}_5$ . Иткоторые изъ названияхъ здъсь промежуточныхъ продуктовъ могутъ быть выдълены. напръдиулорацеталь:

$$\mathrm{CH_{3}}\text{-}\mathrm{CH_{2}}\text{-}\mathrm{OH} + \mathrm{Cl_{2}}\text{-}\mathrm{-}\mathrm{CH_{3}}\text{-}\mathrm{CH} \underbrace{\left(\begin{smallmatrix} \mathrm{C} \\ \mathrm{O} \end{smallmatrix}\right)}_{\mathrm{H}} + \mathrm{HC} \\ = \mathrm{CH_{3}}\text{-}\mathrm{C} \underbrace{\left(\begin{smallmatrix} \mathrm{C} \\ \mathrm{O} \end{smallmatrix}\right)}_{\mathrm{A},\mathrm{bute}} + 2\mathrm{HC} \\ \mathrm{A}_{\mathrm{b}}\mathrm{Be}_{\mathrm{d}}\mathrm{A}_{\mathrm{b}}\mathrm{B}}$$

Конечнымъ продуктомъ улорированья является улоральящкоголятъ (альоголять улоратя), кристаллизеская масса. Иль вего при помощи концентрированной свриой кислоты получають хлораль (СП-СПО въ видь безцивлиой мастинистой жидкости съ разкимъ запаломъ. Она вишить при 97° и имъеть удвавный ввсь 1,512 при 20° Гели эту жидкость обработать водою, то она съ сплывымъ выджлениемь тепла затвердьваеть въ кристаллическую массу, удоральгидрать, которому приписывають формулу ССІв (ПОН), потому что онъ не даеть вс 4 х в реакцій альдегида Такъ, напримерь, опь не окраинваеть въ красный цветъ раствора фуксиносфр нистой кислоты, Савдовательно въ этомъ соединени мы имбемъ одно изъ немногихъ тъль съ двумя группами ОН у одного атома углерода. Структура алораля выводится иль того, что онь даеть обыкновенныя альдегидныя реакции Такъ, съ амміачнымъ растворомъ серебра онъ даеть серебряное зеркало и азотной кислотой окисляется въ трихлоруксусную кислоту Щелочный жидкости расщенляють хлораль уже при обыкновенной температуръ на хлороформъ и муравьниую кислоту

$$\begin{array}{l} \operatorname{COl}_s \middle| \operatorname{CO}_O^H = \operatorname{CCl}_s H + \operatorname{HCOOH}. \\ + \operatorname{H} \operatorname{HO} \end{array}$$

Такъ какъ полученный этимъ способомъ хлороформъ отличается своей чистотой, то этотъ способъ примъняется для полученія врачебнаго клороформа.

Осразоване хлороформа изъ хлораля дійствіем в щелочных в мідкостой дало тол чень во приміненню хлораля, как в спотвор ізго средства, так в как в межно быле о ви дать, что имінещая щелочную реакців кровь выділять явъ хлораля хлороформ в и посліді їй такимъ образом в, образуется въ саком в тілті. Либрейх в нашели, что хлораль дійствительно производить ожидаемое дійствіе по постав пення в полідійе от ціти показали, что дійствие хлораль происходить не везі дствіе образовани изъ него хлорьформа, так в как в хлораль выділяется въ видіт сложнаго поединення вы мочі (урохлораловая кислота),

## Галоидопроизводныя нетоновъ.

215. Одинь примъръ этого класса тълъ мы уже научити на дихлорацетот в СН<sub>2</sub>С! СО-СН<sub>2</sub>СГ (198). Прямымъ хлориронаньемъ адетона получаются различные вамъщенные ветоны изъ которыхъ ифкоторые обладаютт крайче ръзкимъ запахомъ.

## Альдегидо- и котоноспирты (сахары).

216 Альденидо- и кетоноспирты называются "сахарами", если они содержать характериую группу - СНОН-СО , т. е карбониль- пую группу, связанную съ углероднымъ атомомъ, съ которымъ соедињена карбокси выля группа. Сахары дълятся на двъ главиную группы. Первая охватываеть тв роды, которые распрензаются при глдролизв на болье простыя сыа, обладающія вежи своиствами сахаровь. Ихъ называють полло зами. Вюрая группа объединяеть вев роды, которые этимъ способомъ не могуть (ъть распрензены на сахары. Ихъ называють мо и озами. Съ нихъ мы и вачнемъ язученіе.

## Номенилатура монозъ и ихъ производныхъ. Общія свойства.

217. Геля моновы представляють собою альдегицы, то вуб навывають альдозами сели обб кетоны кетозами. Для того, чтобы обоявачить число углеродных в атомовь въ частиць, окончание "ова" присоединяется къ соотвътствующему числительному, напримъръ, пентола, тексъза, гентоза и т. д. Представляеть ли собою соединение альдегидь или
кетонъ, обозначается приставками "альдо" или "кето"; альдот ексоза,
кетогексоза и т. д.

Если полюзы состоять изы двухь моноть минусь 1П О, то ихъ называють блозами, напр. гексобіода, если она построены изыдвухь молекуль гексозы если она состоять изы трехь мол, монозы минусь 2Н О, то носять название трлозы, напр. гексотріода и т. д.

Альдовы, какъ альдегиды, окисленіемъ превращаются въ соотв'ятственныя одноосновныя кислоты. Напр., изъ пентозъ подучаются одноосновиыя и с и го и о в ы я каслоты, изъ гексоль- - гек с о и о в ы я. Но окисленю можеть и дли и да выпе, об цая формула альдовы. СИ<sub>2</sub>-ОИСТЮН) С () сем виже гругна СН ОП можетъ быть всегда окислена въ карбоксилъ, при чемъ получается двухосновная кислота. Кетозы, конечно, даютъ при окисления кислоты съ меньшимъ числомъ атомовъ углерода въ застицъ.

При возстановлени (присоединене двухь атомовь водорода) из вальдозь и кетозь получаются соотвътствующе спирты иль гелсовы при водстановлени получается гексить, изы нептолы пецтиль и т.д.

- 218. Письстны 4 реакцій, которыя присущи веймь монозамъ; двіз пихъ характерны также и для альдегизовъ (116).
- При папръвани съ аммачнымъ раство мъ серебра получается серебряное зеркало.
- 2) При нагръваны съ ъдкими щелочами монолы окрашиваются сиачала въ желтый, потомъ въ бурьи цвъть и осмоляются.
- 3) Щелочної растворь мьди (Фелинга или Оста и. **192**) возстановияется ими при нагръванів.

4) Н притыя въ разведенной укаленой кислоти съ избыткомъ фенилгидразина ("Н.Н. » N.Н., онтъ дають желтый, мелковристаллический нерастворимый въ водъ осадокъ о са зо из. Образование озазона протекаетъ слидующимъ образомъ:

В) и **112** было уже объяснено дімствіе фенилгидразина на карбопильную группу: при отщеплечни воды получается гидразонъ

Здвеь одновременно дъйствуеть вторзя модекула фенилгидразния на группу С НОН въ го время, какъ последния отдаеть два атома водорода, которые расидендиотъ модекулу фенилидразина на аммерст и апилинъ

Этимъ выдълежемъ двухъ этомовъ водорода группа - СНОН превращается въ карбонильную СО , которая ъстъмъ реагируетъ еъ третъ ей молекулой фезит прозина образуя гидразонъ Такимъ образомъ изъ

характ рилю брлину озазона Подиве блеть изазано (222), что объ останка февиниразина дъвстюнстью присостиняются къ сосъднимь атомамъ устеродо. Озазоны имъють больное значене для раслозавляния монозь, такъ какъ монозы очень теко растворнотся въ водъ и въ присутствия другихъ веществъ напримъръ солей криста кисуются чрезвычанно трудао, встъдстве чего и не могуть быть выдълены изъ ихъ растворовь. Остжденемъ трудно растворимыхъ вт водъ озазоновъ можно выдълить монозы и съ водъска растворамъ Затъмъ опредъленемъ точки зазъвленя можно распознать, озазонъ какой монозы изходится въ нашихъ рускахъ, такъ какъ перекрисътанизацей изъ раствора пиридина мы можемъ получить озглоны въ очень чистомъ состояния.

## Структура монозъ.

219 Теперь мы покажемъ строенте альдогексоль: ести оно плявстно, то тъмъ самымъ одновременно даются структурныя формулы остатьныхъ моноть, такъ какъ послъдния стоять въ генетической связи съ гексозами. Структура дается слъдующими фактами:

- Молекулярная формула тексовь С.Н.,О,...
- 2) Въ ихъ формулѣ находится карбонильная группа, такъ какъ опъ представляють собою альдетиды или кетоны, что видио по вышеприведенным реакциямъ, именно окиеленно ихъ въ кислоты, позстановленно иъ сиирты, по альдетиднымъ реакциямъ и кромѣ того по способности присоединять синильную кислоту.
- 3) Въ язвъстныхъ намъ гексокахъ имъстен нормальная цънъ изъ щести атомовъ углерода, такъ какъ лослъ возстановлены ихъ въ текситъ, послъдий при дальнъйшемъ воястановлени подоводородемъ при въдсокой температуръ даетъ норм вторилими подистыи гексиль

Струкцура ти у юди тако производито показывает я переводелент е о и сооти г твук да старт и изи те, ем в по 11, и о и и дормат — и, кто по да сто п СП  $_{*}$  СП  $_{$ 

4) Гексовы содержать инть гидроксидьных в группъ Пели ихъ нагръвсть съ ан идридомъ уксусной кислоты (и небольнимъ количествомъ уксусновиет по натряя или хлористаго цинка), то подучается пентавцетильное производное.

Эти факты приводять къ слідующей струстурной формулів альдогексовы:

#### он он он он он

Остаются еще иншинми шесть водородных в атомовъ по молекулярной формулт СП О, которымь тоже находител мъсто, если предположитть, что встудародные атомы ван соединены между собою простоя связью, слътовательно рормула атьдогексова будетъ

CH CH CH CH 
$$c_0^H$$

## он он он он

Соворован и дана окупована опичи фикована и под и под окупованием окупованием

при чемъ масто группы (О) опредаляется овистень мъ (222,2).

Въ этон форму із изсколько кроськолько только распреділене гидроксильных группъ (а вмість съ тімъ и атомовъ водорода) между угдеродными атомами, такъ какъ въ подтверждене его руководищимъ принциномъ можеть с тужить только общее правило изъ и, 155, что каждый углеродный атомъ обыкновенно связывается только съ одной гидроксильной групной. Что въ моновалъ не существуеть двухъ гидроксильныхъ группъ, связанныхъ съ однимъ услероднымъ агомомъ, можетъ быть доказано точиве стъдующимъ образомъ; при возстановлени тексови С.И.О. въ текенть СН,О присоединяются два этома водорода. Это присоединение можеть происходять только по масту двойной связи кислороднаго атома. Стедовательно, и въ подученномъ гексят в до ежин были бы быть две сидрожи выбур труниы, свызанныя сь одинув углероднымъ атомомъ, ести ето имъдо мвето въ тексовъ. Но тъла, содержащия рва видроженльныхъ группы у одного углероднаго атома, обладають свойствами вльдегидовь или кетопова, такъ чакъ опи дегко отеренавотъ воду и переходатъ въ альдегиды или кетоны (214). Но гекситы соединения исключительно спиртоваго характера и не дають писаких в веаждій, характериыхъ для альдетидовъ или ветоновъ ("Первательно, они не годержать двухъ групъъ ОН у одного атома угтерода, чтачить, этого не должно быть и въ тек-

Существованіе трехъ видроксидовъ на конелномъ углеродномъ атоміт тоже невозможно. Такая вещества, если бы они получались, дольким

бы отщеплять частицу воды и переходить въ "ислоты. -- С О'Н (86). ОН

Между тъмъ монозы совершенно не имфють кислотныхъ свойствъ, ихъ водные растворы не проводять электрическаго тока, тогда какъ для кислоты съ такимъ большимъ количествомъ гидроченльныхъ групить слъдовало бы ожидать гора до болье высокия кометанты диссоциции, чъмъ для соотвътствующихъ предульныху жирныхъ каслотъ съ одинаковымъ числомъ ятомовъ углерода (183).

Однако вай-тим соетиненогутлево овт съ основалажи, папримъръ съ известью мак строицацом стакъ запанася зе сахаря сы). Поэтому ихъ пусло разематривать какъ адмиоляты.

Ствдовательно, для альдогексовь остается только вышеприведенных формула. Гакъ какъ приведенный способъдока зательствъ строещя годовъ для встуч моновъ, то в с ф о и ф д о л ж и ы и м ф т ь о д и и а к о в у ю с т р у к т у р и у ю ф о р м у л у. Ствдовательно, ихъ и зомерия должиа быть изомеріей прострайственной (стереойзомеріей); это возможно и на самомъ д'ялъ, такъ какъ структурная формула имфетъ дсимметричные углеродиме атомы; альдогексова имфетъ ихъ четыре, вследствие чего нужно ожидать 2 монтрическихъ изомеровъ, въ инжеследующей формуль показаны наклоинымъ шрифтомъ асимметричные атомы углерода;

сн.он.снои.снои.снои.снои.е.н.

### Способы образованія монозъ.

- **220** 1 Гидролизомъ (расшенлениемъ съ присоединениемъ воды) изліозъ (**216**).
- 2 Окислемень сооти тельующих симрговы, напр. а югной кислотой. По этому способу арабить С.Н.О. дасть арабинезу С.Н.О., ксилить кенлозу, манинть—маннозу и т. д.

For o replace known a sample a strong known to payour, it is one of considering approximation of the known known known because it is not be obtained as an order of the confidence of the confid

кристення устана не съху петот сул и принцел ури I Г. По выделение — 1 иметоляту I инцероза относится кътріозанъ.

3. Изв. бромистых в соещиемий а перепцовъ обманомы брома на гидроксиль, это можно производить посредствомы хологорой баритовой воды

Но этому числову иль моготрома вделика  $(H_2R_1C_1^H)$  потлуженя ванбо ве прилой числов рудных сахароль и отколи аль егили  $(H_2OH_2C_1^H)$  который даеть веб реакція монозъ.

4. Поиденсацией въ альдоль формальдегида: подъ зайствиемы и вестковой воды получается сладкая сиропообразная масса, которая седержить соединения формулы ( Н, О, Сырон продукть конденсация получить пазваніе формозы, 6 молскуть формальдегида соединяются аналогично образованію альдоля:

Раси , терота изговатуха угиски тах и год, ва чиска отнечим о съвта совента совента совента и совента совента

Былоры высказат оредноложение, чи ображение врамаля при хели , древните кимя возглановлением СО во разванием да СИО в в однавлен поста ли о въ услова котора выское очерете перехатить вт голюм.

Берте го долучить гра (Петен темне о деприческа о разриства суф в CO,CO, и H, вещества со свойствани углеводовъ.

Тесно така же конденсаций въ альдоль глицериноваго альдегила селъдовательно 2 уъ молекуль) получается гелеоза. Исходнымъ материаломъ служить акроленны, изъ котораго получался предварительно продуктъ присоединенія къ нему двухъ атомовъ брома, изъ этого двубромирон воднаго обработкой холодной баритовой водой получался глицериновый альдегидъ Полученная изъ акроления гексоза назыв, акролой, Акроза также представляетъ собой составную часть формозы, она оптически недъительна, какъ и всв вещества, полученныя чисто синтетическимь путемъ,

5 Наконецъ есть еще одинъ важный методъ, посредствомъ котораго изъ одной альдовы можно подучить другую, содержащую однимъ атомомъ углерода бодыне. Альдогексова можеть, напр., присоединять синильную кистоту и этогъ продукть присоединены при обмыливаный даетъ одноосновную кислоту съ 7 атомамя углерода:

# си, он пои спои с нов снов снов соок.

Гидроксильная гранна у этой кнезоты дегко реагируеть съ кароокеяльной группой, образуя лактонъ:

силон-снои-снои-снои-снои-снои-со

-0

Эти тактоны при помощи натріевой амальтамы въ водномъ растворі возстановляются въ соотвітствующіе альдегиды, альдозы.

Большое начене этого синтеза—ясно Поперситанымъ примъненемъ присоединены синильной кислоты и возстановлениемъ дастона можно нагъ за шагомъ, говоря теоретически, построить альдозы съ произвольно большимъ числомъ углеродныхъ азомовъ. Изъ альдогексозы, напр. получается гелто но вал кислота дактомъ которой возстановляется въ гелто з у гентоза можетъ быть переведена въ октозу и т. д. этимъ «пособму удалясь получить по но зы (9 азомовъ углерода).

## 1. Болье подробное описание монозь.

## Тетрозы и пентозы.

## 221 О блозахъ и трюмухъ бъло уже вприща говорено

ахи Тиробов можно статурать на править вы профессов статура в под стату

 $CH_{0}$  По  $H_{0}$  СНО  $H_{0}$  СНО  $H_{0}$  СНО  $H_{0}$  СНО  $H_{0}$  СНО  $H_{0}$  СНО  $H_{0}$  СПО  $H_{$ 

• им в же амышть спосостить изт експок можча получить не позы

Навъссны различных пентозы. Изы нихы мы разсмотримы дъсъ ближе врающию зу я ксилозу Иолюзы объихы (пентоза пы) встръчаюзея во многихь растенияхь. Арабино за получается изы арабскаго гумми и виниеваго клея клинчениемь ег, разведенными кислотами: рацемическия прабиноза содержится также при такъ называемочь сахарномъ мочеизнурени въ мочъ к с и гоза (древесный сахаръ) получается такимъ же путемь изъ отрубей, дерева соломы и въ особенности изъ скордунокъ абрикосовыхъ плодовъ и т. д. Пентозаны находятся въ одеревенъвшихъ клѣткахъ въ сопровожденіи лигниновыхъ веществъ. Арабиноза хорошо кристаллизуется, плавится при 160° и обладаетъ сладкимъ вкусомъ; ея озазонъ плавится при 157°. Ксилоза также хорошо кристаллизуется и ея озазонъ плавится при 160°.

Формула арабинозы и ксилозы следующая:

следовательно это альдозы.

Ихъ структуру можно опредълить при умфренномъ окисленіи бромной водой, при чемь подучаются а р а б о п о в а я и соотвътственно к с ил о и о в а я кислоты, объ съ формулой (Ч<sub>2</sub>•ОН(СНОН)<sub>2</sub>•СО<sub>2</sub>Н. Эти кислоты представляють собою, слѣдовательно, стереоизомеры. При сильномъ окисленіи ись объихъ подучается т р го к с и г л у т а р о в а я кислота (СО<sub>2</sub>Н-(СНОН)<sub>2</sub>•СО<sub>2</sub>Н. (Доказательство структурной формулы возстановленіе въ глутаровую кислоту); кислота изь арабинозы оптически активна, изъ ксилозы недѣятельна: поэтому и здѣсь нужно допустить стереоизомерно. При возстановлени пенто в получаются стереоизомерные пятнатомные спирты, арабитъ и, соотвѣтственно, ксилить. При помощи сиптеза синильной кислотой пентозы могуть быть переведены въ гексозы, что {служитъ доказательствомъ того, что и въ пентозахъ цѣпь углеродныхъ атомовъ нормальна и съ каждымъ углероднымъ атомомъ связана только одпа груша ОН:

$$CH_{\bullet}OH_{\bullet}CHOH_{\bullet} \cdot C_{\bullet}^{H} \rightarrow CH_{\bullet}OH_{\bullet}CHOH_{\bullet}C_{\bullet}^{H} CN \rightarrow CH_{\bullet}OH_{\bullet}CHOH_{\bullet}CO_{\bullet}H.$$

Лактопъ первоначально получаемой тексоповой кислоты возгановляется въ тексолу. Объ названныя пентовы пред тавляють собою, слъдовательно стереоизомеры. Онъ содержать три асимуе гричныхъ углеродитув атома в оптически дъятельны.

Пентовы дооть обда реакцы, по которыма ихъ тегае распознать и от прить оты тексовы. При виначены сы разбавлеными сърнова а соляной киглотами тозна пентовы агах пеньзых дасть источес сосы испе фурфуроть СПДО (401), асторое при маная инстанавления номъ и соляной вислотом образуеть чув крассты ин учеть

#### Генсовы.

222 Out the final cost of the course of all My BRYCOMS, Indoors pack a consideration of the control of the cost of

легко растворяются въ водъ, трудно въ сипртѣ и совершенно нерастворимы въ эфиръ. Всѣ альдова стереопюмерны (219), и поэтому продукты э яхъ окисления, одиносновныя и двуосновныя кислоты, должны быть также стереонзомерны.

 Глюкоза, випоградный сахарь С.Н.О. + Н.О. встръчается во мя чиль растенияхь вы большихъ количествахъ, напр., въ соку винограда и другихь стадкихь фруктовь Затьмь она находизся въ могв при сахариой больши, а въличтожныхъ количествахъ и вълюрмальной мочь Глокоза можеть быль получена иль многихь полюзь, такъ капр, тристинальновый сахарь при гидреты факторыя в этому, сдуха павывается также инверстей то 227) дастыся ксыт покозы и фруктовы. От и в е р т и а то с ах ар ар, прахмальная мука также дасту плокову. Цзь краумальной муки слюкоза подучается гехническимъ путемъ посредствомъ кипячения съ разбавленными кислотами. Ее можно перекристаллизовывать изъ воды или съирта. Перекристаллизованное изъ мети ювато спирта вещество белводно и плавится при 146° Въ и 47 было уже упомянуто, что глюкоза дерко приходить вы броженіе, при чемь, главнымь образомы получаются спирть н углекислота Глюкова вращаеть илоскость полярилаціи вправо Синтетическимь путемь получены также лівовращающая и недіятельная глюкоза Правовращающая глюкоза отмичается буквой d (dexter) ливовращающая (lacrus) и недіятельная і (maktic); слідовательно d-глюкоза. 1-глюкоза, і-глюкоза,

Условлено већ другія монозы по учаемые ня в l или 1-гексізы, да ве и и въ тіх в случанх в, когда овъ вращають илоскость поляривацій зе вь ту сторону, кула показываюте лій буквы отмічать значками d, l или 1. Обыковен ал . ѣ во вращающал фруктова, падр. подучаемая цвъ d-глюкозы велітдетне ея тенетической лави им еги оть d-глюкозы обозначается, как d-фруктова з'я ть ле
и тодь классификацій приміняется къ ексинамы ексоровымы кислотам и вообще ко вобить производнымъ,

J-глюкоза представляеть собой альдолу, что доказывается продуктомъ ен окисления, d-глюконовой кислотой СН,ОНСНОН,СО,Н при дальнъйшемъ окисления получается двуосновная J-сахарная кислота  ${\rm CO_2H} \cdot {\rm CHOH}_3 \cdot {\rm CO}_3 {\rm H}$ 

Самар ая кислота даетт марактерную приднорастворимую кислую соть камая которая можеть стужить для открытия стажковы. Съ этой цілью испытуемое на т.юком вещество оки люють акотяой кислотой въ присутствия этой чекствы образуется самарная кислота, которая при смъщивания съ концентрирова ным в раствором уксуснока лаго камя выділяется въ вид'ь вышенаяванной каленой соли

При возстановлени *d*-глюкоза даетъ нестнатомный спирть, *d*-сорбить Ен озалонъ, *d*-глюкозалонъ, грудио растворимъ въ водъ и кристаллизуется въ желтыхъ иглахъ съ точкой плавления 204—205

Разгворь глюковы даеть своезбразное явление, называемое мультирота и гей. Такое же явление замъчается и пры другихь сахарахъ именью ихъ рас

твары въ свълоприготовленномъ визъ орестають и тоскость поларизация иначе, ч4м в секторов времи сиу из T акта направило разили сахаръ испо рез гвенно из одраготовления его водимо разгвора дает с враде не  ${\bf z}_B=110^{8}$  черезъ из одажо часовъ врадение ото поси кастол то  ${\bf z}_B=3.20^{8}$  и из отой гочкі о тастол постояннымъ. Того же результата мож о тести уль бы прве киничениемъ расгвора осо бенно из присутствім факкиз щелочей.

Объек свие того вытешья пуску вскать вы частич ом в дереход глюковы вывломерите модификацию обтадающие пругой сположеные вращения уголь вращенте ділается постояннимы, кака тотбью св ту жегу со тельге равговічля

Темерь эке удалось получить различных могирикации випограднаго сахара яв кры талличе ком в остояния, которыя об оплавтья с. В и в 2- нидопам ворено трефекавляеть огой обыкновенчую слюком, от фыткри таллимет и съодной части-Hen Boll B the Californ's partsoperate a total and total set sales pane денный больной уготь вращется В витонзманение во ветоско раствора обласаеть способностью вра цены  $x_n = 10^\circ$  показ дох ако стояны выпячения или при прибивлония небольшого количества ідких і щельчей вращенье повышает в до д .-52 59. В-видоизмачение пред тавляеть союй то самое веще тво, которое при растворении нь водь сейчась же показываеть вращение д ...... О физование это, о последия, о видоизмення изъ обоих в остальных в денаеть совершенно вероятыми в предположение, что 3 вовее не представляеть саностоятельной модификации, а проетую субсь а и В видопантиений находишую и въ состояни завнов сл. Сседующій опыть подтверо дасть это предположение. Спавно вокцентрированный растворь 2-видонямънения заставалють кристальноваться при 0. Растворы полученных в такимъ образомъ кристалловъ, приготекленный при инделі температурі ученьшаеть свое вращение при прибавлении небольного количества апигалу Выконсталли онанпесы велестно представляеть собою, стадовательно, 2-видоизувление Ести 2видоная Еценте далетвительно претставляеть собою сидеь и 3-то 3 должно остаться вы маточномы растворь сила вращения когодато должна повышаться при ровбавления ъдкихъ щелочен это наблюданось на сак из этат

До сих в дорь и в годе, одов о съда до во тому како структурина формули дольны быт, приписовы этим с измерным подорикация в Огф имбють оди а в вый молекулярный вфеъ, что доказано в роздолическими опитами

d-глюкола всятедствіе ея сладкаго вкуса (который все же слабъе вкуса тростинковаго сахара) находить себъ разнообразное техническое примънение. Съ небольшимъ количествомъ воды она даетъ безциктную спропообразную жидкость, которая примънвется, какъ бълый спропъ, дъп приготовления ликеровъ, сахарныхъ печений, и т. д. Затъмъ d-глюкоза примъняется какъ суррогать гростинковаго сахара.

Мехавизмъ образования стизовано инрта и услевислоты из навъззы при брожеты върозию должень быть объясиень пере движениевстидров извишть (рупыть и подородных в аголовь Ивлене это толь зо быть объе не го тъмъ, что послѣ отщендения обычнаго количества воды происходить перемъщение водородных в аголовъ Группаровка—("НОН-С'НОН при имеръ воды спачата вревузацается въ -СН-А'ОН— а яз послѣдивя снова перегруппи ровывается въ—С'Н<sub>2</sub>-СО—. Съвдователько, результать годобент тому, который водучи я бы при обилат изглами гизровеных в группъ и водородовь при отще-

 $CHOH \cdot CHOH \rightarrow CH \cdot COH_1 \cdot \rightarrow -CH \cdot CO-.$ 

Поябетны различныя аналитичныя явления процессовы такого рода, такы напр образование акронениа изы изицерина 158 и пировиноградной кислоты язывиной (244).

При обработы в глюковы разбавленными Адкими щелочами, такъ можно было лодучиту, как в продукти расщенными метилилискаль въ видъ его озакона. Его образоввате голько что закиными способомъ объяскается

. СН<sub>2</sub>ОН-СНОН-СНОН-СНОН-СНОН-СП пережили не Н и ОН

CH, COH), COH, CHI, CHOH-CH pacmenaenie ch присоедивения в 1H, O

 $\mathrm{CH}_*\mathrm{CO} \cdot \mathrm{C}_H^O - \mathrm{CH}_*\mathrm{OH} \cdot \mathrm{CHOH} \cdot \mathrm{C}_O^H = \mathrm{H}_*\mathrm{O} = \mathrm{CH}_*\mathrm{CO} \cdot \mathrm{C}_O^H.$ 

Метили повездь

Метилл поксаль

При спиртовся в брожении как в промежуточный пролукть, дозжив быть укавана далже молочная вислоть, получающая в изъ метилиловский л1дующимы об разомы.

СН, ССОБ, СВ → СВ, СВОВ СО МОЛОЧВЯ ВИСЛОТА

то есть путемъ обитна излами лизроксиловъ и водородных в атомовъ.

Наконецъ молочная кислота, терая ча тицк устекислоты, даетъ миловый спиртъ

 $(H_* \cdot CHOH_* \cdot CO_*H = CH_* \cdot CH_*OH_+ \cdot CO_*.$ 

Весьма въроятно, что при отих в процессахъ дъй твують нь онавмы одна, подъ вличнемъ которой происходить вышеу казанный обмъть местами который приводить, ест повательны, къ молочной ки дот! вторая, которая раскалываетъ молочную кис лоту на спиртъ и углекислоту.

2. d фруктоза. Это соединеніе находится вибетк съ d-глюкозой въ большинствъ сладкихъ фруктовъ. Она представляеть собой составную часть ливерзнаго сахара (227) и меда (который, главнымъ образомъ, состоить изъ натуральнаго инвертнаго сахара). И нулинъ, полюза, которая содержится въ клубияхъ дали, дастъ при гидротизъ исключие илю d фруктозу точно такъ же, какъ крахмальная мука d глюкозу. d- бруктоза кристат измеся в озень грудно, ър щастъ и поскость поларизации съ ъю, сбражанката в и тегго расспоряемся в в съдъ ознако грудите, чъму тако озг.

Дфруктова представляеть собен о зулязы исмяютьсь ветом она имбеть формулу:

CHOHACHOH) - CORCEOR

Прежде вече стана быть убома та протугты еголяете я, подумиемы при помици оклея ргуга ил присутетт и раз оклен баряя: ова десть при агомы стаг тего ил пету Н СПТ-ССП в про спитаровув выстуу СОПСНОПО ССП, Бенр стаг сае срессующи и и усту варбовинного труги д то при уключение мно стугурной ворухива общения выстуу ил агото не агото ил при устугной обругова, устугарной помутари, долугова и стугурной формульского стага и или потору помутария устугари. тем при веществъ данняю строены долженъ приводить кт. тентоновой квелотъ слъдующаго состава:

Въ дайствите плости по сучения оксивла от възга во строине, съ по строине од постава од постава од постава од постава од постава од постава строине се и при сама се и при се и постава се и при чемъ получаласъ гентиловая кислота:

т, е метить-и-бутите уксусная вистога навызовадио изысь синтеза (245).

Озазонъ фруктозы совершенно сустей, съ озазономъ футиковы Ести сравнить формузы фълокова (Н20Н-(СНОП) «СПОН-(П и ф-фруктозы с Н ОН-(СНОН)» СОСН ОН между собою, то видно, это оба озазона только тогда могуть быть совершенно одинсковы, если у ф-тию козы однородный атомь ж а у ф фруктозы конечный углеродный атомь ж а у ф фруктозы конечный углеродный атомь посла преднествующато образования зидразона, присоединяють къ себъ второй остатокъ феняти празина пруспии стовами ез из это присоедине нее въ обонуъ студаную происуодить дъ углеродному атому, непосред ственно свизанному съ карбонитью й группой. Встателе жого принимают что при образовани озазоновь обя остатка фенитилизивания соединяются съ атомами устерода тежащими въ непосредственномъ со вдетиа ("Адовательно, глоковалон —фруктовазонъ имъеть стадующее строене

. Similarize that the matter property is 
$$\frac{\mathrm{CH}}{\mathrm{C_0H_b}} \mathrm{NeXH_{\frac{1}{2}}}$$
 and the first term of the second section of the second secon

ко с ветозами по не ст. а., толами Посифистакти вы пом стучай бетовлями смаралены когорые тегко кожно отта соть окращеновах вы трко-геттый твати озласовы звачить исплафенниситрациту пред таконеть обол важно средство с и отпрытів кетозы.

О порожным в са объятем с концентрированием одинов одностой изк озаповов удалось отко от два частады резиль перавода и ра стоить по дучито основение в вучатарбония одно ругам так в одвасиме одоны. Изт глокозавона, напр., получается гложодовть

## THE HEALTH ALLER H

I see so worther a to be to be a set see a see a set see a see a set see a s

#### Лавдова -> озвлючь -> озонъ -> кетоза.

Hardon is a second without the second to the

harm -> comb -> chapmend at -> attable -> 1 atta

1 d-мана га Соотвъсть ующая ной апьсоть полоза содержитем в скортунь каменнаго орбха эта альдога можеть быть получева осторожнымы обисточемъ шеслитомино спира малонита, содержащитося вы распишиль растемиль, d-манноза представляеть собою твердую гизроскопическую массу, легко приходящую вы брожеще. Харлатернымы роскопическую массу, легко приходящую вы брожеще. Харлатернымы ада d-мани сы является очтруднораетворимый выволь тидра золь сточка имавления 195—200 главъ какъ гидрасоны другихы маннозы легко рас творимы вы ведь. Пра окиленыя d-манцолы образлется одноогновным смясия он чяля але дола СНОВ сСНОВ СОН адпра далыфинисть смясления двуесновная манностуара ся гислога СОДСНОНОД. СОН

Манно товал, ки тота представательно реготов реготовний продукту реготовний из тото в тако от на которым пред кого от Е. Физисром в СЕ проценения в стандериновате в проценения в стандериновате в проценения в стандериновате в продукт ври оказания в при оказания в тото пред возготов по дальяй имеет обы с от и переводиты из в заправновах ки тоту. Посладяня про измощи ег при заповых в селей распрои мета на питически и фательным модификации Истучествя такими образом в сманяе поваз ки тота превра даете и на разва оча ст. пирици, мы на таком возгото кот раз възсвою эчередь. Угдучи возготов рез в киза е или на възготов учередь. Угдучи возготов рез в киза е или на възготов учередь. Угдучи возготов рез в киза е или на възготов учередь. Угдучи возготов рез в киза е или на възготов учередь. Угдучи возготов рез в киза е или на възготов учередь. Угдучи возготов рез в киза е или на възготов на възготов учередь бътотов рез в киза е или на възготов на възготов на възготов рез в при на възготов на възгот

Стеренномер а «Сманяо он п «Стно дона за стадов не газа за стерендо» мерая «Сманное овой и «Стно соновой ка сеть поколта только их развите немь расположен и трудав у усвероднаго адома «С

# CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-COH,

такъ какъ озмонь d-маннозы одинсковь съ озазовому d г покозы. Гакъ какъ структура обоимъ озамоновъ

та это зождество по можно то тыке догда, кат да остатока СПДОП «СПОП), им d-маннозы и d-гаюкоза совершенно одина свъ Сабдовательно причиной стереовамир и d глокоза остается то высо различно регото жеше группи у х-атем. Угарода Изучая комписом этого рода можно показать, что измынение прансходить голько у одиото поимметрилист углероднаго ятома и жегда у того, который связань съ альдегициой руппыт. Т. С. у х-атома.

1 dir. twices, a without the outpendance so its. at the treat is all two to the or the oreginal treat it is a data REMY O TWO CHACK THE STANCE OF A LETTER OF THE STANCE OF THE BOLD Barrett und thera. The Bolt to B Bostalost , the B transfer of the bolt . The B Bill . It I da Br ( 186 MI vor v all 11 vo - all 80 4.) Hy H Timb of first te of upunt the above its or it can be a represented. Tamb . A.C. of अटबेटनेट, पृथ्वित अधिवास में कि अधिवास प्रतिकार के के कि विभावता के कि HUBELL VEH DO THE OF THE BOLL SOU BY OUT OF THE BEAUTY OF применя выправаля проводу проставания при в приметрический at epot and about hands the space of the control of the authority of another and the oba novi sa (Vivita Bal I ne ta printa con or in horizon sto nano la me no The pale of a bar of a of to be the state of the theory of the country, The list tales are a list with the language of the property of ORGINES AND RESEARCH VERIENCE REPORTED AND ARTHURS ASSEMBLED REPORTED OF THE PROPERTY OF THE P se vacanta a labeso na rade valda ou la topio da car aopenta cult Broom it it was as but the compact to the adjacent testing the light воположныя стороны.

 трудно растворіма вы вець и можеть заханть реагентемь на d газагт ах. Повтов працентов простоя просто

Общая реакция на тексовы состоить во обработих иды содовой сислогой ири чемь онь дають тека интовам ю кистога одновременно подають венества барды амерфики масса носящал общее название гамин о вы утавеществы, девушновая кистога можеть быть опредатема по образованию см трушнора створимой нь водь и выдычнойся нь дарактершахъ кри сталлахъ серебряной соли.

Lear the absolute output the box of the control between the control by the limit of the control between the control by the control between the control by th

#### Гептозы, октозы и нонозы.

223. Oct by 186, to open those a treat a national of office except Roto, Mr. Callette Mr. Callette and a control of the Bary Parkete II to 183. Ma or a final office and a control of the Bary Parkete II to 183.

## Опредъление конфигурации монозъ.

224 Выле у ст. казато что азклю ент год и адклю ексовы обла ав гл. возглас односка ст. пост. п. см. р. с. отказа быле пространетвента и св. вства

Dato 62 to ve electro bulling to preparate relations of the preparation of the control of the co

Во в 198 у ке у гом поло чето по горостомирови при цвух и лемметри ческих и угород поли сомах у во частия по лице при перадинавовой всимметри итих у перод их и алоков поли при при надамной На грозкидочное радму дли по части и что за въсозна освател в грозки и так вого зучая, ка на мы из еми бот нее что сомятеричных в гомов и перод на частия. Вся мы ет погла по раз частия в дражнотоя формулания:

$$\begin{array}{cccccc} C_H^O & C_H^O \\ H & OH & OH & H \\ H & OH & OH & H \\ CH^OH & OH^OH \\ \end{array}$$

то увитим и что она не молуть быть праведело во незадение другь от аругома, кака бы мы их в по поворачивали вы и о кости рису ка 191), Сабдователь обще токдоловом ы Соотвательующих трик ит узаровыя кислоты

tripo de complete (e força de la cabe care da la produce da la decembra de la completa del completa del completa de la completa del la completa de la completa del la completa de la compl

e of horac endiconsults be proceed to the control of the process o

The to, on a cost of the project of the project of the to, or a configuration of the project of

To all in the constructions of cools and the construction of the c

above the strong representation of the strong of the strong party bottle at the strong strong

\*\* If the time of the time of

вавлю дв1 относте с труд го дла вымен вы выму жобране в Пе этому мы получаемъ четыре различныхътипа.

the the apartone of the constant of the consta

Hand the beautiful means in and II is the consumer of the date of

H группа  $\binom{H}{O}$  превратила в во  $\binom{H}{O}$  (голимпленя то группа в труппа в устружения для во голимпа во при при при при при конфигурацію

ен и спорасна васта пател И причести и под поста остало воздением и мене был проветением поставить в сообразением поставить в сообразением поставить в сообразением поставить общество и получить поставить п

TERRORE TERRORE TO BE AS TO A CONTROL OF THE PROPERTY OF THE P

onto approximate some Hearth par a for each of the many separation of the many separation of the many separation.

#### II. Brom

- Безунствина из выстных стары мом с — эты по стеть починедь. Но изытсковый, стытовательно, вмыють фемулу

$$C_{12}H_{22}O_{11} = 2C_6H_{12}O_6 - H_1O_6$$

Болы, которых можне былу обсрасии гласных одах исстолентей, солу, пентавляю одзако изаблины акта, которых заюте дри погродизьный различивых клоповы, с в селе и заки, которых зають тотько одих.

Кром винь свит и резоль свитим ви готами питрочить можеть быть также против свы и пре вомощи залим 232) Вструене фенвы чайной тегкоста сь которое репусцить гаризацическое раслеплене делускают, что яв полочить союзы проды и с с останки моноль соединены между собою не пререствомы связей между этомами уптерода, во при помощи одного или изслодымут втемовы засторода (питеза напуральныхы бють произвети д сихь про не удлюсь

Нагроля в ляби полосы и сыльносы и с презнем саны сще свиненой вы кетир эхъ сервыйства с акто с ыла кончена по а конора и привинять се Е. Фишеточь часта санала и в это т с эл

Тот ст амых и тловаее стотумат синтепически (дола аттук дли в оразомы. Моновы набриять в косая хасрытым ане илом терен долго в в стринелья ст хлоросстамы алектомы. Толох, дилос ремяводым в косы соде вить четыре влетилливсь продым до альки р на слирскить дворы дах щень хлором от  $\tau$  сму а пачи  $C_{\rm e} H_{\rm e}(0)$  (100  $H_{\rm e}(0)$ ) 1 до но со ацетох о, стос состинеле и и и могором в могором в могот в могот в могот в на мого

## Маяьтова (солодовый сахаръ).

225. Эта бюза, имъющая въ ърмстатияческомы состояни формулу  $C_{12}\Pi_{22}O_{1} + \Pi_{2}O$ , потучается изъ крахмила ари дъястви дистата (47) и, слъдовательно, является важнымъ промежуточнымъ продуктому для прочаводствь, основанныхъ на брожени. Мальгоза ърмстализуется въ тонких бълыхъ иглахъ и обладаеть си овымъ правымъ врящениемъ Глинченемъ съ разбавленными минеральными кислотами потучается исключительно d глюкоза Мальгоза сис десть реакции монозъ зна возстановляеть ще ючной растверъ мъди образуеть озазонъ (С.Д., О.) 2  $\Pi$  С.  $\Pi$  обладаеть и окислевся въ одновенов-

-арвлиодит ваш ка јогод (С. Н. С. т. т. остя ове, бола, в в онд НСОД (НСВ) ИОДО Угогова одиона однога т. т. д. насеј подпока твого

Ил. эпих свянства видно в с из двудь карбони плыхі дучнъ сетержащихся вы двухь менелу бехт из повоськ, по нью одна остастей из по нью одна остастей из по на остастей из повы по при установать и двоосно чем в не из подносно чем в не из подносно чем в не из двудь молеку ст. а и во кова собять молеку ст. а и молеку ст. а

$$C_{n}H_{11}O_{n} < O\cdot C_{n}H_{11}O_{n} < d$$

## Молочный сахаръ (дактола).

226 что боза содержител и моге для может баз перт попучена.

Chart convict at the period and converted an

Моточити ахарт обраден статной мотет на доставления ческую мага из криста ин се и поропова оптору от стока вака простинковым. Уда и, истъре че дорог и споих в кроста дострона во раз внечат сви се и вереста споих в кроста дострона во раз внечат сви се и върстисрона дострона дострона из стата ва постотивном се из времен в Претисрона дострона дострона из стана се и възма стата у претисрона дострона дострона из стана се и възма спои и дене регина поста в постоти се и в манители и дене регина посто и се и в дострона спои стана прописа на в что и де исто у стана в посто и се ду стана в собетна на прушна на в что и де исто у стана карбона в дене и се в в посто и при посто и дене и посто и дене и дене

$$C_{\rm c}H_{\rm H}O_{\rm S} < 0$$
-С $_{\rm c}H_{\rm H}O_{\rm S} < 1$ .

## Тростинковый сахаръ (сахароза).

227 Гросиньовые сахаро муходитея во мно яху растенвахь и по-Valuabilia apoctadas. On o proceasistem coson aparia a acción da o cerco растворямое вы вода 11 авися при 160 и атвердаваеть при охтъкдени вь америји ме стек тови јесте масес котораа Чере а. И1 асторое врему сповд Clahossica special affection of a coefficient flower supplied it onso dysficial I were tead to the the many the teachers of the first the teachers. The responsible examples of the sol of Lightlion. But to special much comp росрино цип ахаро об цаго си жикит правыму працеломь тувев MINE MOROUR Spargach with to take have depended spargach on the ritan 44Ma paldior to betech a i noro a bupano. Non iligo anal cidado-Bale Halo it accombated to the state of killing that a both to a compare of the ball and the state of the ball and the bal вращения спо обязств вращом прочадкя это вастех отолье рессии, и свяд ше, которое примъняется в свытитролого пругихь боль и полозь. Про Ом предвидения по выбрания страния в простивовате начара АБГАЖС ИСПАХОДИМ Б РЕЗБИВЕ ХАРА БЕРИБА СТРЕ МОНОТЬ. ОНЕ НЕ ВОЗЕТАurata thought nate pastisepa white, he expandinacied no expining the high THE STREET, ABOUT AND A PACKALL AND THE STATE OF THE STANDARD HOWE HETT CROSS, RELYE SAID SHELLER THE HEAT OF REPROPERHENCE OF B. T diniver azidhet hinocipal azlisčor Ballovoa nigit avia oznikogil datodom džin rail can in ARAN Monor of Milliant Control of the Control of the following for the Control of th пображают, яволот О - почету форму за Трогинова, о тахара

$$C_sH_nO_s < 0 > C_sH_nO_s$$

228 deep terrer of volument and creating resident serious to a second serious to a very larger than the control of a second serious serious the control of a second serious transfer of the entrement of the entre

Is I to proposed the standard to the community of the com

The same and or country, the object is a second to the order of the same of th

THAT CHEFT CONTRICT AND CONTROL CONTRO

А, то сроко техно са и докто для, вы сист ам это, ко свята вто сем од мого се

The transfer of the second of the term of the second of th

Для трестинковато сахара в въстны свединени съ основанъми, сахараты, вапр.  $C_{12}H_{22}O$  CaO 2H.O и С  $H_{22}O_{11}$  2CaO, которые тегко растворност въ водъ. Если такой растворъ кинятить, то выпадаеть очень илохо растворимый трикальции ахарась

Техническое полудение простинковато сахара,

229. Сырыми матеріаломы для по учеть і постанковаго ахара ві Евро, з стужні і свенла, а вы пропаческихы страсахы-сахарный простанкы. Сахары нахорить кы ра творенкомы віді ві к. Іточночь соду веклы и сахармаго іростанкакуфлочный сокы не можеть інффу дировать нів клілочекы, потому что между куфтечнымы сокомі и клілочными оболочками, которым представляють собою полупренвілемую стольу і Неорі Хим. д. 10. гежиті протонів ма, которая и пре1. структу во хумска вен повет помостить влум стемперамою вз во-во по кроттывия убльком а запясум высть при том святом с об разволяют что темперам в исть приучировать клитуры автома Для ито чтобы стемителя процесть во пристем на опыт пласынки ат 2—3 мядя, толщиной.

e received the state of the control of the state of the control of

телми осравми колуч выв сахарине выкорт «дерсанди прибликачено столько же сахару, сколько ж сама свекда, именно 12-45%.

blocky action to control percentally obtained at it for GO, BASE, THE TORE BE START STEPART OF BOOK CROBOL AND ENGINEER CLARC itsa. Brodisk i a alat dispoliora an en Valett recove morro THO LOTOR HAS LET THE BELL AND LOT LOT OF THE BELL WHEN THE STATE OF T pet securit bility of Bods as a sake to adopte a super bisombol at klass. the Beece TBA Lie of the are 16A b. 1 1 est deorgo also the abstrate it believe it BUCH THE NO ERROR OF SACAR BY PORT BY A RIB MED TO TROP IN THE A VAN ALL CHO BU растверь попуская у стистогу зтак же долько чебы оть ослава, и слас the Adams, O at his outstances or pasters and a supportant. The newscar-BOSMI and for 1 at he stiffe sed and, a thin fair buffaph Bath of the nurseof timber party b Baktyn, a) a axb kb o o, wx ) axapabin pa reopt anning to t уменьшень ами наженемы. Перволь просытель и престации важит с устов сов протрай колечно вроег на 19 делочилю реакция влик первоначальный рветвера. Пов им в приуманими устеми со ы о акдает с начильняя известь устои сова то да статовитем почти полгра годил и по 1 г. ил тровьвания углектет и MERCOTH RESEAURBACTOR TO SELL OF TO LOTE OF BA AND LINE REPORTED TO I'm an i saant tipa yen mat m a cure come asapy mutert as kputransavi o apro brotoki njor novita, in ist petra at Biskih Tatimar вазшагося сваара посредствомъ центрофугированія.

Late the laterage of contrasts by the contrasts of the contrast of the contras

рочильственное эпремечание достинковато счлява

230 with a particular concentration and the present of the political contents of the political c

the spirit or and or an ingle factor and the and the state of the stat the Boat I'm the rate to the term of the transfer and the in Rittle 1 s for the first for the first of the contraction of the co TALL BURGE IS AN IN CORNER OF THE CALL OF THE COLL OF THE COLUMN TERMS. restablished the transfer of the statement of the stateme a or a series of the transfer 1 MI I BEAUT AND ME PERSON IN THE BEAUTIFUL AND A SEARCH COME AND the state of the s and the terrest to a set specification in the state of the section the first on the contract of the tent of the first of the state of the the things of the first and a first and a first and a control of the section of t , har to the second of the sec polythen o be a collection of the state of t metric against a consequence of the consequence of the ноши очень простого вычисления,

#### a coport - Babepith (poethnik) Bato (ala) i

231 C. ROBERT DE STATE CONTRACTOR TO A REPORT OF THE STATE OF THE STAT

 $d \times$ 

гув к сеть иткоторан постоянивя.

Let be depresented and the second control of the second control of

#### О брожении и дъйствіи знаимъ

232. Спираевое брожене жидкостей содержащих сахара предста вляеть собою одина изы изистифациих химическихы продессова. В лечени деванаддатате столф и сдылали изиканимы делии ряды другихъ реакций, разематриваемыхы какы процессы брожены, такы и пирамфры, модочновиелое и мастиноваедое брожене модочнаго сахара, инеше и д. Поды процессами брожены поды умбалогы делую тругиу однокременно протеклюциуть при попышенным температуры реакции которым сопровождаются но большей части высфлениемы балокы и водомне завымы падорическимы «ффектом», и изы догорыхы пераноты роды микрооруациямы (дножженые (рябки, одитерия и тробневые грибки)

Относите набо значеная которое (ти процессовь брожени личного микроорганизмы существують эре являтино различным микии. Тибит и держался возрания это дрожали представляють собой органическое вещество, находящееся вы проилольноми разлежении и жередающее химическое реижене слогобнымы ка броженно всществамы. Напротивы Пастеры, опправсы на далый ряда тентальных опытовы узверждаль, что брожени происходить поды вланиемы фожженых трибковы и сладовательно, при цессы брожения должены различными даненных кака филологическое явлени. т. е. вакы результаты жизненной дыя сыности клыточеты. Ныть брожени безь живыхы дрожжей: вскоры это мязые сдыла юсь вообще, господствующимы, и предположение. Пабила, это прожами мужють только второ степенное значение было совершенно ославлено.

По теорлі И істера процессь броженія теразрывно связдять съ пристемнем в размеженим киньму фожжей. Если бы удалогы прои вести разділене по теорія потеряла бы почву 11 Бухне рудьйствитель THE ATTRIBUTE OR SOME METERS WHICH REPORT OF THE ATTRIBUTE OF THE ACTION OF THE PROPERTY OF TH вых в дрожжевых в выочект. Онь приготовлять ить прожжен растира HEAT, IND CLERAPPERBING RECOMD THE PERBURG CIPTORIED CAPACITY в прессованиемь массы подь очень высокимь давлениемь совершение сво бодный оть кайгочекь тока, который иниведиль сахарный растворь во диж св изимидности и востеми в котовы вы вережение в формации в динами. кости в въточками живыхъ дрожжен и не живой протоизазмой ихъ закт какъ дюжки можно предварительно убить, вноси ихъ въздетонъ, и встаки подученный изъ нихъ сокъдо воему бродидьному дъйствие не услу пасть сом, полученному изъ живых в трожжей Студовательно, броже не обусловливается растворимымъ веществомъ, которое по своимъ свойствамъ (между прозимъ оно колгулируеть при награвании) должно он-ь причислено къ бълковимь тъламъ оно представляеть собою особый родь энзимы. Буулгеръ назваль его цима сомъ. Дрожжевые клатки имають TOJISKO 10., america de outs apostuolitat, america los xunet Vallo de ottorne numberates a la alemania policia de la compositatione de

То прав узвидее в состав знатусь или созерие со тераве ень, to thing the first for the first of the second that the first second the second premise the sategory is agreed by the processing of the safetiment caunor paente reire icip. Takenzi pra ingeckuya so geers (1000) bullatesi тотыко отс. велодиць выдара, и эберраци отр. которая севисять IIXE ABUTRIT Unea te roto quarrit (16) actori, tatalo lipat oblaci rec HOLD BY HUMBOL HERE'S SOOM LEADS FOLLOW HE TO BE READED THREE BAY. Charatan apera alieno se a so sukaker 2002, ajar 173 Xoth k. odiakao-Bennon remiceory), on a construction of the sense of the sense months and the sense of the sense THREE SECTION AS THE TRANSPORT OF THE PROPERTY galous". The alle of interior the other 13 territories in a stockers, TO LAMBOUR THEOR IN SECTION OF THE GOARD COMPANY OF COMPANY OF SOME <mark>К</mark>РКОТОРБОЕ № Пр. URA — «Репурсаво та вта», — «Пр. Г. антиотијна, веще-CIBA THE CITE ESPECIALLY ASSESSED ASSESSED OF THE CONTRACTOR OF TH УГЛЕВОЛ (16 CLB) ОВОР СБОЛЕРІС МОГАТЬ ОБІТЬ ПРИВЕДЕНЫ ГОТІГО ГРОСЫ, released a Hollo of a control of goldfold of the life point 1972 by туть быть цыпковы расцеплены на СО в СНО Тог до мовозы чолгы coparrigation of given by the control of the control of the second of the control Apollow the traction of the design of the traction and the applications and the applications are the applications and the applications and the applications are the applications and the applications are the applications are the applications and the applications are the applications Синковый сахарь на фукков в споков. По в доковь, оторым не COZEPACIE INBEPRATE BY TOLVIE FOR THE CONTROL OF THE INDEX TALLS. Hampindaph outputted best proposition schools outres act sports MORE COMMISSION PROPERTY OF THE PROPERTY OF TH ctsife, talle atora porta gosasen de corepadiri posepada a realica varia-TABLE OF, C. SICLIMA, THEIR BESIDANGER MADE AS

Какъ и жаза до 1 фин е р объзное препращене мозов, подъдійствемь авзима наход ев в бытой вогимоста от пространственной конфатурации верьых стри свідуює і тексть, встріччующим въ природь а-глюкова, туанного и доружно стосою за ображивалься, иміють большое сходство их гонритурацы

такъ вакъ различва только група ревы на облить верхняхъ углеродыхъ атомахъ. Гакъс встрживощанся на оргроді и гальства обличется изсеколько облане в соряж властся медлельне, а півкогорыми родами дрожжен и совобить не ображ властся. Вещества формуль которыхъ представляють собон перкальное изображене формуль вышемномим ыхъ содинений платр. / глюмоза и др. не сбражнялюсь,

При онд этого явлегоя, по всей въроятноста, завлочается во деменерическом строения мотекуть анъгма. Потому что, хотя эти вещества и немавъстав въ чистома состовани, все же ихъ ротство ст бълковы ми веществами така ясно, я ихъ образование изъ постърних заказ зъроянию. Что ихъ беза сомивние можно разгматривать, какъ оптическа активныя, г. е ъсщества съ деямматричной можекуюя. Это привеция къзинотезь, что между энимами и веществами, на которыл есъ тъбствують, тольна существовать спатотя мочеку приот конфитурацы. Фуни ръсублять очень нагля пое сравнене мочеку по энимы и вещества дозгны относиться другь къ другу, какъ ключъ къ замку.

Если это возарање приманить ка димическим кродсссамъ въ высокоразвитых организмахъ, то мь праходимь къ представление что возбие ири превращенихъ, въ которыхъ протензовыя велества функционирують, ъакъ вещества даятельныя, какъ зго беть сохибная происходитъ въ протоплазу в кономурация молеку вы праетъ такую же роль, какъ и ея строеще. Такимъ путемъ объесияются напр., явленая, что изъ двухъ оптачески активисхъ аспарацииовь одинъ имъетъ сладый вкусъ въ то время, какъ другой соверженно беликусенъ что при стереонзомервых вивныхъ кистолы въ тъль одной собажь окистяются различал что если 1- или d-арабином върземуть подгъску възградия до первои выдъляется въ пельябленомъ видъляется въ пельябленомъ видъляется

## О подученый оплачески выпысых соедителе (асимметрическій синтель).

- 233 Прв свителахь, произволимыхь из дебораторахь во перветивных в веществь всегда получаются опиньесьи недостепьным содичены. Изпротивь, из растепьхь из оставленьного матеры за суплемислоны и воды получается сиптетическима путемь правовращающам глокова и безгисленное колическо другихь опинчески дыпельных соединения, а также оптически дыятельным азоть содержалия соединения, какы обликальная подды и г. д., при чемь акогь входить и составь этих соединений или какь таковой или вт видь азотной кислогь бра зальдовани этого явления наталкиваются им два вопроса;
- 1. Какъ получилось первое оптически ублтельное вещество изь оптически недфительнаго матеріала? •

2 Накимъ образомъ подъ дътенем сла имъ ощи основни очин дънствить сла имъ ощи основни пътенен дънствить образование притих сланен изътенень материла за същени изътенень изътенень материла за същени от пътенень изътенень материла за същени от пътенень изътенень изътенень материла за същени от пътенень изътенень изътенены изътенень изътенень изътенень изътенень изътенень изътенень изъ

На первый вопрось не даго еще озредьте сыто отвых Писались образование оталичести (быте бынах), с осливен и объясись вляниемь существующаго со смеси поверхности другое ями, оргаму на празованнато сиба. Хотя эта инпотеза и не пеміребина по те ахи юрь не удатось произвести опытовъ, подтверждающихъ ее,

Въ разрынския възрот соидоска у дарсь стртать исклозидо бозване Е Флансер в показать это при употреблении оптичестя трятельных в веществъ спитель (срезь плантизрины не всет да дасть зна возможных в оптичестих изомера (186). Такъ изу угоне зы при упятель ет, спин изолкистотом получается маниотептоновал вистот т

Здесь можно бы то бы, какта и при всеги, ветеченаль съ сменальной кистогой, ожидать образования равиналь количеств, двуль и померяналь манногентоновых влестоть. Одетко, чтого не прояслодить получаетея только объестальность. Станивь образова видио, что разывае и и всега асимметрия мотекалы, то и далыбянная матегройка емичесты асимметричесь й характерь Предположимы что исхоля изы манности при помощи проичого събтеза съ занильной кистогой мы донги до маннопомовы, к что этота синтель все время шель вы обыч сторону. Затимы мата моновы, к что этота синтель все время шель вы обыч сторону. Затимы жла монова тымь изи другимы слособомы была расщенлена на первоначальную тексолу и вещество содержащее три углеродныхъ заома, тогда постально бы также изгочески активно застать, отгля всесы льким производить другую.

Образование сахара вы растених с происходить по всей в ровтности, иналогичными путемы Вълх орофилланных из выдахы получается иликоля Сами эти тыпца состоить иль оптически длягавных веществы. Можно допустить, что прежде образования сахара образуются соединения этих веществы съ угольной или формаль селомы (226, 4), и что конденсиции възгахары при имъющенся уже асимметрии этихъ веществы протекаеть тоже ясимметрично.

Дьйствительно, възнакоторых в случаях в удалось произвести сакте асимметрическіе синтелы.

В ти на римбры во свасовуще о получаран и к у и, ит С  $\Pi_{\bullet}$  «ССССОП), ил же во сва образовие с подлительна и миниз тва, к ис эта С  $\Pi_{\bullet}$  (  $\Pi_{\bullet}$  (  $\Pi_{\bullet}$  ) СОП 1), ил же во сва точки офица или и мен о от и тека актива иму упирательно и или и мен о от и тека актива иму упирательно и или и мен о от и тека и от и образовительной и от и образовительной инетельной ине

# $\begin{array}{c} \mathrm{CH_{8}\text{-}CO\text{-}CO_{2}C_{10}H_{17}} \Longrightarrow \mathrm{CH_{3}\text{-}CHOH\text{-}CO_{2}H} \;. \\ \\ \mathit{l\text{-}no} \text{-}outhan & \mathrm{kinchota} \end{array}$

Въ природѣ рѣдьо встрѣчаются всѣ оптически во можные изомеры даннаго соединения. Глюкоза встрѣчается, напр., только въ видѣ d-глюкозы, винная и молочная кислоты только въ видѣ правовращающихъ изомеровъ. До сихъ поръ еще не дано отвѣта на вопросъ, почему природа не создаетъ зеркальныхъ изображений веществъ, встрѣчающихся въ флорѣ и фауиѣ, не емотря на то, что насколько мы можемъ объ этомъ судить при данномъ состояни нашихъ знаний первоначальныя условія для получения тѣхъ и иныхъ изомеровъ были совершенно одинаковы.

#### Ш. Полюзы.

## Рафиноза $C_{14}H_{28}O_{16} + 5H_{9}O$ .

234. Иза тр го в известны только гемного иха формула  $3C_4H_AO_4 - 2H_AO_5$  С  $_{10}H_{32}O_{16}$  ваисолье известной является рафинола. Это в исство лей тавляеть собок тексотролу, таки кака при сидропый приследилян тв! ча тимы воды ого даеть оди, аковое колячество молекуть фруктолы, И люкосы и галактолы. Ири осторожемы с перированы удаеты ра шените раффинолу почти ифликом в ва горужносу и одну бюзу и е лем голя которал и своей стороны такъ же како и испочтый сахарь развидается на d-г. къслу и галактому, содержить одну своюдную кар-сонильную груг гу, во тъмь не честе неголдественна съ молочным с ахаромы. Дъбствемя змуль наса рафинола расшенанется на J-галактому и тростникован, сахаръ.

Раффилова не даеть реакцій сахаровь оса, напр. пядифферелла гт. до ос пому растворумі и Полоку ез проспе яо, но пред тавать случувщимь образомь

$$C_{\mathbf{s}}H_{11}\Theta_{\mathbf{s}}{<} \cup C_{\mathbf{s}}H_{1} \cup_{\mathbf{s}}{<} \cup {>} C_{\mathbf{s}}H_{11} \cup_{\mathbf{s}},$$

такт как жет в тть выбодных карбонизьных в трушив.

Раздо от пристаплинуется вы препрасных понких признах сы пли ю молекувами криста назаполной воды. Тро тиковый азары ки котором примъщато изоторое количество чого вещества пристаплустся вы своефромых в острых въристаплах в су из ведеско.

Въ матт отермат в тетрола начимаемов чинтитетро ой в горал при отрения расцеплантов и двт чолекулы салиот ы, одлу может у словоны в одну колекулу фруктовы:

#### Высшія поліозы.

-भाम तार्यसम्बद्धा के सार वा स्थाप स्थाप स्थाप स्थाप स्थाप साथ स्थाप साथ स्थाप ता है में साथ वि स्यामाली त्यासाय र साथ स्थाप के खेळा के विवास स्थाप साथ स्थाप स्थाप स्थाप स्थाप स्थाप स्थाप के स्थाप के स्थाप स्थाप स्थाप स्थाप के स्थाप के स्थाप स्थाप साथ साथ स्थाप स्थाप स्थाप स्थाप स्थाप स्थाप स्थाप साथ स्थाप साथ स्थाप स्याप स्थाप स्याप स्थाप स्याप स्थाप स्थाप

## Крахмалъ.

236 Крахма и зависти отанма нав первыха пр дуговъ иссимимды в зависть развения она нах пот зав развобр, и втика съвенахъ и органахъ в легати и вто ми рескопи солуъ српки съв завивиеть какочта рассииз Зертине и дрезъятии сразътана, и для вета чить и фарма за интрогорасты, овасны и т д кама повазавиають фь. 71 и 72.

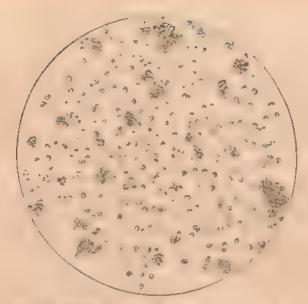
Крахмен верастворимь вы хэтодной водь во порачен водь онь сибно разохучеть склепстру эте перехода собстье во вырастьерь Разобавленным растворомы туд онь окращивается вы рко-голубой дебы, чот эдукить респроиз ва крахмаль Баляченему сыружественными вистрами оны расист, жетел дынкомы при этумы получался только от оказата происходи в растверение затаму происходить расцерствене молезулы и вы результать получателя манетока быльмунных спектовахы обробаты изумаются однако промежующим продуты, камедеобрушыя пец ва, дологы молеку ы которыхы меньше м стекуль крахмала, они называются декстринами.

Mosti nui no o se seie la reseast realistate de la califormazione della califormazione della

$$0 \rightarrow CH_{13}O_{4} \leftarrow 0 \rightarrow C_{n}H_{13}O_{4} \leftarrow 0 \rightarrow C_{n}H_{13}O_{2} \rightarrow C_{n}H_{13}O_{2} \rightarrow C_{n}H_{13}O_{2} \rightarrow 0 \rightarrow C_{n}$$

На этого полрес грахо в се таблего придател со тры всес при в  $R_{\rm s}$  , илу тако о и по воб тр  $r_{\rm s}$  , досегой по селе гов тр  $r_{\rm s}$  > $C_{\rm g}H_{\rm s}$  С двума карбыеть таки рузпами при идро и з коважата обще овани такого тъта не было вамбиено

Декточнь реа прость в феня вгразитом в и пасти из иг реакции моновы возстатовления прости и растион чала и жение перапивного в такоми щего чами. Постом вы тем и тук о от тить сталетвыване воб ной каресинаной группы.



I co allo do flatente, Verturental, e po-



Ou 72 hapt destinatived has as a constraint

Техническое подутение крахмала

237. Принципа е о очет длесть ("арми чалера для стукить по большей части карто рель, рись, чалов и иделька Для по учетя крахвала вав картофеля, со общи мелко распарает в при чечь распарает возменей молечки кобличевь, въ вото-

рыя заключены зернышки крахмала. Размолотая насса промывается волой на ситахъ, щи чемъ крахмаль вымывается и проходить черезъ сита, тогда какъ оболочки кліточект и другия приміси остакта на нихъ. Затімъ крахмалу дають отстоиться и медленно сущать его.

Полученный технический путей враживль находить себь большое приизнение, направы переплетномы дват и для "накраживливанья» бъльи Посладнее поконтен на томы что вдейстеры, нанесенный из бълье, горячимы утюгомы превраждается вы текстрины, который ображуеть на ткани твердую блестицую корку

Крахмал является валной составной частью напихъ питательных в веществъ и полтому имфетъ большое значение о чемъ много трактуется въ учебникахъ филологіи.

Гликогенъ  $(C_6H_{10}O_5)_{\pi}$ .

238 1 нико ент тахолится вы живопиом органиям и тёму самым отанчиство от остатьных в толь вырахмала, которые являет и протуктами разтительнаго царства. Общесне по от толучается или печени язу утрицах в также содержится и ото очность ет такжеть собой аморфиый бездвыт сий порошок в, который при кипличени ет волой рабумаеть и даеть ованизирующую жидкость при гидролия получается только фетлюкоза.

Кажетей, (уще (вуют) ра дичные роды глико ена схотря не животному, от в которато онъ полученъ.

## Целяю воза (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>x</sub>.

239 Пеллодоза представляеть собою полозу съ очень высокимы молекулярнымъ въсомъ Ствики растительныхъ кльточекъ состоять, главнымъ образомъ изъ целлилизы Въ гревесинъ деревьевъ и т. д. находитея похожее на целлолом вещество, инкрустирующее вещество или лигиинь, которое по встуь втроятностичь не представляеть собой полюзы. Цеалюлоза очень устойчива по отношению къ разведенныхъ кислетамъ и щелочамъ зник свой вимь по изуются при ея техническомъ подучени для удалени инкрустирующаго вещества. Волокинстых вещества. какь лень вата, венька з также потучаемая изы шихы бумата состоять почти цъльком в изъщелова, токкие фильторовального бумага представляеть собол возти химически чистую целлююх. При обработкъ курвикой и пос. Едующемъ взивастан съ разбавленное сфрист востотой, она гидролизируется нацьдо. Це тиолога з из удопчатой бумаги св а гы), бумаги и т.  $\chi$  даеть при этомъ исключентили d-г покозу. Целлоства же иль кофейныхь боловь, колжовь и т. д. - d-манисту. Едли цел полозу въ течение короткаго времени образальналь крынсой стриой кислотой, то она переходить въ колдовдальную медяфикацию, амилондъ, который юдомъ окращивается въ синъй двыть. Этимъ своиствомъ пользуются для открытия целлюлозы. Целлюлоза растворима въ амміачномы растворѣ окися м'єди (реактивъ III вейцера) и изъ этого раствора осаждается кистотами и солями, послъ высушивания она представляеть собою аморфияй поронюкъ,

При обработк'ї целлюлозы изъ фильтровальной бумаги, ваты и т. д. ангидридомъ уксусной кислоты и концентрированной сёрной кислотой, получается октацетильное соединение біозы, откуда послѣдияя можеть быть получена обмыливаніемъ спиртовымъ ѣдкимъ кали. Она получила зазвание целлозы и при инверси даетъ глюкозу. Целлоза представляеть собою простѣйшую полюзу изъ целлюлозі, какъ мальгоза является простѣйшей полюзой изъ крахмаловъ. Отєюда мы получаемъ важный, закъ чисто химически, такъ и для филологи растений фактъ, что целлюто и крахмалъ представляютъ собою совершенно различныя вещества и червым пе могутъ разсматриваться, касъ высше полимеры крахмаловъ.

#### Техническое примъненте целлюлозы.

240 Целинова применет вы ингутри вы самых разнообратных формаль Полоти и отчествие и постоя выпых растении Волокия дуба вы флине повращения поставань полуть быть отделены оты цругих в чатей льза в свозможными стособами. На практим это испавется тотько г дентемы Отдетемым при темп волький, окращенным в францизация и выпуска, выбълнами в ракладываниемы ихы по траве или бълканост извессыю-

Равыне умата риотовлятає преимущественно изътрянья тепры же и и имает и наб друге логи или опуменном чельнови. При фарикаци такого срів бумаги разділенния на воюкті дерево или олему бужно свизла отділить сть разділенния на воюкті дерево или олему бужно свизла отділить сть разділенния на воюкті дерево или олему бужно свизла отділить от дерево то отого достигають кипіченнемы съ разверомы ефрии гокисласо кальции при союмі же кипиченнемі съ разверен, мун напровимы щелокомы. При томы мота и никру пирувация вещества перех дять больней чатью въ раздеров, то да какі цел в юза не запрачивать я почти першенно Затімы, матеріаль отбіливає за Однако такимы пучемы не всеты удается удатить ди никь, и полученнам и потой мас м сумага датть резките за ти никь. Отличительнымы призодкомы е о является жельте почно на сумата от раствора анизиновиль солей есть сетер капичь пличне бума у мочать раствора анизиновиль солей есть сетер капичь пличне бума у мочать раствора вощина и кондентрированного о ятой ки тотой то получет а ярко кра гом пятно

Пет глентнік умага получается подгленень непреклеенній бума и іфизірозацьнік бучки на пъскілько сельніх выкібньую буную килоту и ценівна чень ен водой При точк на повідхности образуется одой амилонда

## Нитропроизводныя целлюлозы.

**241** 1 жи браготать вату месь» влобеов и 13 нол кистеть о смотря во среду, во ти их и 1 исти» в смотря во среду и для для для для вот ми детъ в 10312, соотит чень о жиму и стем ферму и пелиологи  $C_0H_{10}O_0$ .

Кл. и.и. и и от ройностилу и толу и от 1, стигора деяходить при ом из общест, втом так и алт сри стемота! толинуваривности стеми сельности в при стеми сельности стеми сельности в при стеми сельности стеми об пред так в манить. Ок иссливова имперацию об имперацию сельности с

(мб., мэго- и дилигропроизводных в разворенная вы смб. и спирта съ эфитом в даеть коллодій, который при и парени разворителя даеть прозрачную пленку онь применелся вы мудиции! 1-3 сокрыва 13 не начигельных пораHERIT B OFTACORRESS PORTEGING A ... IN & KARLE KLEIBER FOR B. CHIQUE ROLCE

THOU TO THE COURT OF THE COURT OF

The bit was alless to the terms of the terms of the terms of the bit by the terms of the bit by the terms of the bit by t

## Амидопроизводныя альдегидовъ и кетоновъ

Animole set M is the M is th

the training of the property of the training the state of the state of

Танцырь ракосора тъль, кром первилических вещесля селон глявными оргаюми исклатива, которыя лише вето доблить исклатива, которыя лише вето доблить исклатива и клешней омаривь. При кинячения лишее сътещест рировацион соляной вистопом онт переходити поэти ца икомы вы сольтоле или гляю козаминть СНО, N-HC1 го орга прекрасто краста; вглест эло тыло содержить одих граних МН, тала какь ири обработка его аколитов высфарател акото, какь при первичных гланизма, и образотел соединение СНО (хитоза), которыя имаеть св иста а пьтозы и пр

Objectives of Charles of the Christian of the Court of th

Если одинские нап тикко стили в обработаци бромому, то образуется дет ческо замиловально тота СИзОП-сСНОВ» «СТХП «СОП, игли должена 15, функто ром в петеменским имемь Прт (тесты аммила и синистили петемы на таказиче у образуется оснинете СИ ОП-сСПОТЬ» «СПХП «СХ«199 За котожое пр помощи войнете предацион создают де четы преву диастия в СПОП-сСПОП» «СХ«199 за котожое пр помощи войнете предацион создают де четы преву диастия в СПОП» «СПОП» «СХ«199 за котожое пр помощи войнете предустание предустание помощие соготов в предустание помоще помоще предустание предустание предустание.

## Альдегидо- и нетоновислоты. Глюксилевая кислота СОН СНО НО

243 Гоксилеть и а сред навълеть пойо дерей члена вы ряду ал депидовисть Она в дотно вы огранизм глоду и молеть быть получия спитения в а в в диброму ученов на споту СНВ «СО В натриванемы от съв водой Она в дученем в да спри ответены спира а зотней выстом по способу, уъд авъму в в и 212 для получен в визи в по в степителности. В в и застеривестия в возстанов высуть на честривестия в озстанов высуть на честривести.

Thorresters the follow's month of the office officers that the content of the officers are believed to at the state of the attention of the content of the c

 $COH_{\bullet}(H) + H_{\bullet}) = OH_{\bullet}(H) + H_{\bullet}(H) + H_{\bullet}(G)$ 

## Пировиноградная вислота СН - СО СО Н.

244 гла пислова чред выслет, сабот пертиве стей вы реду вело-

новистоть: свое название она получила волому, что можеть быть получена перегонкой винной СО,Н-СНОН-СНОН-СО Н и виноградной кислоть.

Вфроктно при этомы всл'ядствие отщепления (О получается сначала глицериновая кислота, которая ытымы, отщепляя воду, переходиты вы пировиноградную кислоту:

СО H-СПОП-С H-ОН H-О  $\perp$  СО,H-С-ОН СH, персолосирование радная кислота пирование градная кислота

это допудение подръжвается туму обстояте вствому, что и глицериновая кислога при нагръвании съ КНSO даеть пировиноградиую кисдогу Синтетическо посъбляя получается дъяствемы хасристато вцетыва на цывистый ка ин и обмъгивенцеми получаемы витрила

$$\Pi(\mathcal{O}) = \Pi(\mathcal{O}) + \Pi(\mathcal{$$

этота стособъ получения является общимь дтя ж-кетопокислотъ.

При патръвания съ разведенной сърней кислоси до 150 заровиноградиам ъпслота расвденляется на утделистоту и уксусный альдегидъ

$$CH_3CO \cdot CO_2 H = CH_3 \cdot C_O^H + CO_3$$
.

Пировин прация, кистота представляеть собою жидкость съ удъльным въсомъ 1.25 при 20 томою извлень — 9 и гомой кинъи 165 въ водъ она растворима во встхі отношенихъ и напоминаетъ по запаху уксустую кислогу. П фовимограция кистота значительно силтъве пропоновой для послъд сй К = 0.00134, для ипровинограциом же К = 0.56; это должно принисать тому обстоятельству что здъсь нарбоющимая групна дежата последственно радомъ съ карбоссиломъ.

Она общьсть везму своиствами кетома образуеть оксиму, тидра зонь, пр соединяеть синиченую кистогу и т. т.

При структи по на при структи по на при на при провед при да вет при на при на

$$CH_{\bullet} \cdot CO \cdot COO' + OH' = CH_{\bullet} COOH + CO_{\bullet}$$

to the constraint way the constraint was the constraint of the co

There will be expected by the contract of the particle of the following

## Ацетилунсусная кислота, СН -СО-СН -СО\_Н

Она являтся простышей 3-кеторовистий и содержится вы моче больных в сахарной больных выпольных сахарной больных выпольный эфирь, а цето у к с у с ный эфиръ, приготовляють по упомянутому вы и 213 концепсационному способу цействемы патрия на уксусный эфиръ который вы этомы случав должень также содержать спирты:

Обработкой этого патріеваго соединення разбавленными кислотами получають ацетоуксусный эфиръ СП<sub>2</sub>-CO+CH +CO-C<sub>3</sub>H .

Справедлявость этого объяснения конценсационнаго метода въ данномъ стугать подтверждается тъмъ что тидательно очищенний отъснирта уъсусный эфиръ не превращается вагриемъ въ ацетоуксусный эфиръ

Адегоуссковые эфирт представляеть собою безциятию жидкость съ приятнымъ винахомъ съ точкою кинтик 181° и удъльнымъ вжеомъ 1,030 при 15° онъ маго растворимъ въ водъ в можеть расщеплиться двоякимъ путемъ эти расщепленъе смотря не раду получаемых продуктовъ, казываются вез онъ ы мъ в изполучаемъ распреплентиями.

Первое происходить при нагръвают ацетоувсуснаго эфира съ разбажденными кистогами пря чемъ подучаются ацетонъ, углекислота и епиртъ:

$$\begin{array}{ccc} (H \cdot CO \cdot CH + CO, CH) & = (H_3 \cdot CO \cdot CH) + CO + CH_3 \cdot OH \end{array}$$

Из то, ое расщентение происходить при направании съ ърънкими растворами щелочей:

эта способлость вы (вольому расшентенно и волможность введения различных группы пра коможи натреляхы соедивении въ можеку ју аце тоужеуснаго эфира (Бълготь его очень у кобнымъ вепомогате илизимъ средствомы для сиписти семихъ цътей Бела изграз замъстить группою R, то получится соединеніе

а ить цего при вотогномъ разцеплен и колучается кетовъ СП «СО» СЕЯ; слъдовательно, этоть процесси является общимы способомы париготовления метилкетововъ (110).

Тени съ другов стороны ърмувънсь кистотиог регенцентение. З с рядомъ съ уксустан ка тогон потучается кистота ВАС-СОД убува, събтовательно, длегея общий способът для построения одглосновањих в метотъ

Въ соединени СН, «СО» СНК СО СН водородный зломъ Н можетъ быть снова замъщенъ нагр смъ, а послъдний можетъ обявниваться на большинство радикаловъ и такимъ образамъ полузають соединены

Примънением в ветонозаго или кислонтаго распредлены теперь получаются тъла;

## CH3+CO+CHRR! BIB CHRR!+CO,H.

Всть, тис этог способизсти анстемаллено эффа до вессию тъть, которыя метуть запъ азглето дотужны, отовь везика Практическое ведене этих синтелова соверняето один цаово съ веденемъ синтелова съ войнрями малоновой кислоты (166).

#### Прикфры.

То Состава под 1 год до 2 год 2 год до 2 год 2 год

$$CO_{1}C_{2}H_{5}$$
  $CO_{2}C_{1}H_{5}$   $CO_{2}C_{2}H_{5}$   $CO_{2}C_{3}H_{5}$   $CO_{2}C_{4}H_{5}$   $CO_{2}C_{4}H_{5}$   $CO_{2}C_{4}H_{5}$ 

Let up the the second of the second of the second of the problem is the second of the

2 let nebatem ta to tarada o tivo a tenente mente mente tenente de la legación de

Кислотиое расщенаеміє СН<sub>3</sub>-СН-С,Н, дало:

Tour into passage serve as a fill effect of a first or H

Introduction to the second to the second

## Левулиновая нислота СН - CO - CH - CH - CO H.

246 Fig. 11 Fig. 1 percent the cost the functor  $(1\,e\,e)$  of the cost of the percent of the cost of the percent of the cost of the percent o

, свутивовити в туа контастивния и правина ди до положения ини 250, при туб немье, разветелей медеть образовать получи видраз в и при одиниет, онить дость верей и верей и верей верей верей верей король в регитера.

#### Мезоксалевая вислота СНО НО

247 Она деястявляеть осю и выбры двуосисьной кет о вистоты. Та строене мень образованемы нь вик эспра диброму сто новой кистоты Ба (эсt О Сат) зая кистенны со баритовой иссле

Meroperates and that has a construct packer for a more construction, that a data is the feedbar at the a 243 to more that had a feed of the more visit to the construction of the feedbar at the feedbar

## 11000 1400 1400

Така как дет углеродный тоха сывына ст, четкрым отрисатемными гру мми, то летк с отнистье с СО не представлает пичего странцию. Ото предсходить дак эзуме де стега дама у ма мозон кислоты которая отщенняеть СО только при нагрявания выше ея точки плавленія (до 140—150°),

Тавтомерія.

248. У ацетоуксуснаго эфира и вообще у соединений, которыя содержать группу атомовъ. СО СН, СО (1-3-дикетоны и т. д.), встръчается огобый родь изомерии получивний назване тальтом ерти. Производные этого реда то проявляють талая свой тва какъ будто бы въ пихъ дъйствительно содержитея эта группа, то такът, какъ будто бы въ нихъ заключена группа. СОН) — СН. СО "Пояснимъ это иъсколькими примърами.

Бали ввести въ ацетотксусний эфиръ предблютю углеводородную группу по сполобу, данному вт и 245, то бель сомиблия она присоединится ка, устероду Метилацетоулсусный эфиръ очевидно имбетт строеше СП, «СО» СНСП » СО, С.Н., закъ какъ при кетонноми распцеплени получается метилатилистопъ, а при кислотиом метилусусной за проиововав кислота Образоване метилацетотъсусной кислоты всего легче было-бы объяснить на основани этой структурной формулы тъмъ, что получаемое видчаль натриевое соедивение представляеть собою соединение ацетоуксуснаго эфира СН, «СО-СНХа» СООСН в въ немъ, вслудстви дъйстви ЈСН3, происходить замъщение атома Ха метильной групп и Получаются С»д ср и ва ты этого эфира Однако получается другой результатъ реакции между натрибацетоуксуснымъ эфиромъ и эфиромъ улороутольной кислоты СТ-СО С.Н3 (259) При этомъ получается два соединения одно, образующееся въ меньшемъ количествъ, получается два соединения одно, образующееся въ меньшемъ количествъ, получается два соединения одно, образующееся въ меньшемъ количествъ, получается два соединения одно, образующееся въ

па натріймалоновый эфиръ

$$(H \cdot OC) + VacHarocht, \Rightarrow (HCO*cHaroChr)$$

Строение его видео по тому что оно растворимо въ Едипуь щелочахъ г е содержить одинь водородный атомъ, способный замъщалься металломъ.

Главнымъ продуктоми является щи этомъ все же из мерше перастворямое въ предочала вещество, которое, събловательно не содержитъ группы СН, связанной съ двуми группыми СО.-СН. Вслюдстве этого ему дають структурную формулу:

Иолучение такого соединения легче всего объяснить, принимая для ацетоуксуснаго эфира и его натриеваго производнаго строение СН «СОХа» →

— С'H⋅C'O,C'<sub>2</sub>H<sub>1</sub>; это послѣднее при замѣщении натрія группой — С'O<sub>2</sub>C'<sub>2</sub>H<sub>5</sub>
даеть тѣло вышеприведеннаго строенія.

Совершенно аналогично протекаетъ реакція между хлороугольнымъ эфиромъ и натрійацетилацетономъ. Небольшая часть реакцій идеть по уравненію:

 $\frac{\text{CH}_{\bullet}\text{CO} \cdot \text{CHNa} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_{\bullet}}{+ \text{CI}_{\bullet}\text{CO}_{\bullet}\text{C}_{\bullet}\text{H}_{\bullet}} = \frac{\text{CH}_{\bullet}\text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}}{\text{CO}_{\bullet}\text{C}_{\bullet}\text{H}_{\bullet}} + \text{NaCl} \; .$ 

такъ какъ образующееся соединеніе растворимо въ ѣдкихъ щелочахъ (СН, связанное съ тремя отрицательными остатками) и при нагръвании съ 1 мол. КОН происходить полное расщепление на ацетоуксусный эфиръ и калевую соль уксусной кислоты:

+ H OK

('H -('O)-C'H-CO)-C'H-CH-CO-C'H-CO-C'H + C'H-C'O-K

Ацетоуксусный эфиръ уксусновислый

кала

Но, судя по главному продукту реакців, она протекаеть слідующимъ образомъ:

$$CH \cdot C = CH \cdot COCH_{s} - CH_{s} \cdot C = CH \cdot COCH_{s}$$

$$ONa + CI \cdot COCH_{s} - OCOCH_{s} + NaCI_{s}$$

такъ какъ получаемый продукть нерастворимъ въ разведенныхъ вдинуъ щелочахъ: послъднія однако легьо расщепляють его (уже при обыкновенной температурѣ) на ацетизацетовъ, спирть и углекислоту

 $CH_3 \cdot C = CH \cdot COCH_3$   $O CO_2C_2H_5 = H \cdot CCOH_1 = CH \cdot CCOCH_3$   $+ H OH + CO_2 + C_5H_5OH_3$ 

Новтому невъроятно, чтобы группа СОСН была связлав съ углерессомъ. Дъиствуя на вцетоуъсусный эфиръ угоранивдридами кислотъ, можемъ всегда вести операцію такъ, что потучимъ или такое соединене, въ которомъ кислов группа присоединеста къ молеку съ посредствомъ утлерода (С-дериватъ), или же такое т дъ она присоединема при помоща кислорода (О дериватъ). При объявомъ ведени операціи, потучая сначала идгризистоуксусный эфиръ и убиствуя на исто уторанивуридомъ кисто ы, лолу споту производныя первато рода С'-дериваты). Если же смѣ шыть ацетоуъсусный эфиръ тъ пиридиномъ (396) и приливать туда медленно улорансизридь кистоты то получается исключите нью производисе второго рода (О-дериватъ):

СОСН<sub>3</sub> СО-СОСН (H-C — CH-CO,C H O-СОСН<sub>3</sub> О-СОСН<sub>3</sub> О териватт (растворимъ въ щелоч )

Прежде бы и склосия срилиства, в соединеглямь ебиаруживающимы жилог тав омерия одих вы объткы формуть и реакции не соотвытивующи, в ов формуть, объедной предпиствующей герегрульпровьей вы явыстоящее время здиль держат, мислы что вещее вы агого рода состоять вы им делмы и рыст эфеском в состоятельных им феск соединего, и кетовы и эполь, при чемы вы высограды ступаяхы равновыми устандениямы ступаяхы формы выст может устандениямы ступаемы одания, и это ка постоять и не стясь формы ависисы вы ка — мы данномы ступае, оты различных причины. Изблючимы, явили тозо вно у оветегрории нь ого объесиются при тякомы допущения.

Button a terre to a trace of the fire of the

THE COLLEGE AND COMPERSON AND COLLEGE AND

249 Газемогрим спаздать важное жыене что тавтомеры те реалиглеть вакь то и во сеединены ветопиче зараздела то вакь то и во соединеныя эполя Долусимъ что мы имьемъ смес, жухь изэмеровь, колорые могуть выбмио превращаться цругь въ цруга и что между обоими быстро наступаеть состение разновістя. Если бы и пытались выдышть с влав и смен одих стельную часть при помощи химизескиго прима, но ветьдствие дарушелы составную часть при помощи химизескиго прима, но ветьдствие дарушелы составную, с е смесь стать бы реагирозать такь выгу, если бы сна ці пикомъ, состояти я я перваго сосцілення Гети же парімі шимь такой химичесь и реагирозать ту тетрій убиствуеть полько на впорую составную час в, то в я смесь у деть реагировать закъ, кагъ будно облога вся состоить изы этого послівнию соединення

Раздычир химическимы пусемы все же возможност 1) сези парушение равновусие возставовластей только очены медление 2) при помоща реакции, которыя для поставля формы протежаеть съ одинаковой приблизительно быстьолой и нелета жь образованию различныхы продуктовы

BE THERET IN THE COURT OF THE PROPERTY OF THE NAME OF THE PROPERTY OF THE PROP

Изъ обоихъ изомеровъ соотвътственно многовратнымъ опытамъ энольная форма даетъ съ FeCl, сильное окрашивание а кетонная форма иътъ. Это обстоятельство даетъ намъ въ руки удобный способъ расть тавтомерныя формы и проследить переходь облихь формъ 
г дуча. Вислядснусь, ядир., дользоватся этимъ обстоительчри пьстыовании муранальнофемилукускаго эфира.

•то ве цество получается конценсацей эфира феналуксусной кистосъ эфиромъ муравьиной кислоты;

• онная форма сили «дъсь будеть правильные "лавдольназ" рорма) вещества имъеть строеніе:

→ во выное состинение тверто и ттавител пробоциятельна между 60 REHEALT OF A MARY OF THE STATE «Табъ представляеть собою жадысть. Первая даеть въ разведенныхъ BOAT PACTROPANTS OF A SPREWER ARTERORS HETCHCHREGO DIOTETOROcompatible a Bropal acoverproduction of Lagra Ognatio ec-MODERN OF BURNOTES OF BURNOTES OF THE PROPERTY OF THE REPORTED PROPERTY. зинь рав выс количества хариаго же высто располы черезь из to be to the parties of the property of the parties Elbio his o by the tribulation of the particle of the state of the sta I the tho the object pack pack by the party of the street store beautiff to-· C take to clouds with his plotalia, depute lake take, known о фаска поодун растворову станувия стори актори то очениро под ropa coreprants obtain that be affected for a grain hopain, rolla The beautiful alk of the books of the party of the property of the party of the par - « яне - С ты фова сельно мезк IV обонмы, - напрекличными - вы противонодож-за стороны превра цеят, ян наступито состояне рагвои евс

Таба обороть. Ин можемь доминуть десь сензо вераде о цихь и стогобомь Ин можемь доминуть десь сензо вераде о цихь и стогобомь Ин можемь доминуть десь сензо вераде о цихобьость от снособомь брю сь поважать, что ситор, ясковые и способьость от теми свизових дучей срефрации у состажны ст ционо свизовить до болье, что у пувы соверень де импюних двой обороть. Такъ по не и споравания свизь, съ при в по и си си развании которова по пучается двойная свизь, съ расть определениемь дучей сличена могы поважать, что эно выпос обороть.

Перский вы электромагнитномъ вращени плоскости по примации также нашелъ средство изучать таки превращения. Если прямолинейно поляризованный лучъ пропуслить черель слой оптически недвятельной жидкости, то, если вокругъ жидкости идетъ проводникъ, по которому пропущенъ электрический токъ, плосьость поляризации поворачивается. Если силу тока, толицину слоя жидкости и температуру брать постоянными, то вращене плоскости поляризаци будетъ различно для различныхъ испытуемыхъ жидкостей. Перкинъ нашель, что вещества съ двойной связью въ мочекуль испытывають большее магнитическое вращене, чъмъ иломерныя вещества бель двойной связи

Эти изследования позволяють получить искоторое представлене о техъ условихъ, которыя оказывають влине на кетизированіе зноля или эноли сированте кетона. Очень большое влине оказываеть температура. Кланзень показаль, напр, что ацетиздибензоплистань СН,СО-СН(СОС,Н в. (бензонть С,Н,СО, ем и 306) при обыкновенной температурь имфеть кетониую форму. Именно, водный растворь не окращи вается FeCl, и вещество не растворяется въ 11 с-номы растворь содь: если же его нагреть до 1101 и затемъ быстро охладить (такъ, чтобы пе произошло обратнаго превращения), то вещество превращается въ энольную форму, такъ какъ оно даетъ реакцию съ улорнымъ жельзомъ и летько растворяется въ такомъ содовомь растворф

Затямь большое влине оказываеть растворитель Эноль, который остается неизмъннымъ въ теченсе ибсколькихъ мъсяцевъ въ алороформі, въ спиртовомъ растворт уже въ теченіе итсколькихъ дней переходить въ кетонную форму.

## Производныя пироиа.

250. Названяемъ производныхъ пирона обозначають небольное чи ло соединевий, которыя содержать группировку адомовъ"

Накоторыя иль нихь встрачаются въ природа Можно назвать сладующог  $\lambda$  е и и до в о в а я кислота С- $H_i$ О, напденная въ чистотъ в (Chelidonium maius) образуеть наряду съ безцвалными солями СНОМ, также и желтью со и состава  $C_iH_i$ О $_iM_i$ . Посладня производится отъ к с а в то-

о во в оприменя в НО. воторал и плина опода све пально, а свобо чом постом постом постом образования металь НО в пре

т вы хельдопомую метал сама хеля постава на пъдма
пультире к сенто съв де чтом пристем на предотрания двъ молекуль щато во то в поты в одих музел де пото де де пото в одителните.

ty kidob alter the action of the method and the dollars.

Хелидопован инслота

тенье чего она измывается годо пиросцигарсоно иг анстогой изуствуються тистого ч. узако, то во со муту

t gorona anomal Borope at 85 through the details at latest through the latest and the confidence of the property of the property of the confidence of the latest and the confidence of the confi

Дальое выые рассеянилие хельцовой антолы со проеоединения с мол НО просексть мада такимы эбра эль

Эта структурная фермула подтверждается синтезому, который состоить въ конденсация одног мотегулы ацетона съ двумя молекулими щавелеваго эфира (213, 245) и сначата длеть эферт ксактолезицоновли кислоты:

Если этотъ афирь выгръть съ концентрированной соляной кислот и, то отщенляется 1 мог. Н<sub>2</sub>О и сейчасть же происходить обмыливаще группы СООС II., Такимъ образомъ подучають кислоту совершенно тождественную съ естественной хелидоновой кислотой.

Большого вниманія заслуживаеть подученноє въ послѣднее врема диметилироваводное пирона

Опо чеметь быль по учето снателяче кимы гутемы изы мыдвой готи дестоуксуенаго эфира и фостова ОООІ, (259):

$$C_{1}H_{1}O_{2}C$$
  $C_{2}C_{1}C_{3}C$   $C_{3}C_{4}C_{5}C_{5}C_{5}C$   $C_{4}C_{5}C_{5}C_{5}C$   $C_{5}C_{5}C_{5}C$   $C_{5}C_{5}C$   $C_{5}C_{5}C$   $C_{5}C_{5}C$   $C_{5}C_{5}C$   $C_{5}C_{5}C$   $C_{5}C_{5}C$   $C_{5}C_{5}C$   $C_{5}C$   $C_{5$ 

При сребо кі рабавленной стрий кислотой это со ста отще стветь объ гру, нь ССС И, но учасное си писле Глеристь саж с обли засонду воль и двоглание вроиз СПТ, при чему мунию до густить что сто стачал нерезупныровываются яго свою тавтоворную форму П.

Это соединене замічательно особенно позому что оно способно дрисоединять кислоты и при этомъ образуеть соединення, которыя могуть разематриваться, какь соли "Соли" эти получаются при растворени диметизипрона въ водныхъ растворахъ кислотъ соляной, правилекой и г д. и при последующемъ испареніи этихъ растворовь гогда онь выделяются въ виде кристалловъ.

Котти в Тикль, открывше эти соединена, пришимають поэтому, что кислородный атомь, замыкающи котыю, является четырехвалентнымъ, и потому дають солянокислому диметилипрону структурную формулу:

эти соли, вследствие иль аналогии съ солями аммония, называются оксоніеными солями.

Ч о дава дайствительно получаются соли, т. е электролиты, можно доказать различным образомъ. Водиме растворы димети инфона реагирують на лазмусь нейгрально, и ихъ электропроводность очень мала. Оксошевыя основания сладовательно очень слабы и соли ихъ поскольку он в не гулливають это на зваше должны проявлять свойства со тей слабыхъ о чювања з навнымъ образомь это зависить отъ сильнаго гидролизическато расщей ещи которое она претериавають въ водныхъ растворахъ. Дъйствительно вакъ показаль В а съденъ, водный растворъ соли циметил строна продвижеть всъ свойства сильно гидролизованнаго соединения. Прежде всето онь даеть очень сильную кислую реакцио но конечно въ растворъ содержится однокременно и нерасщей виная оксоневая соль.

Именно если водный растворъ инкриновой кислоты, посль прибавления къ нему диметилипрона взбалтать съ бензоломъ, то бензолъ извлеклеть меньшее колилество инкриновой кислоты, чъмъ въ томъ случаъ, когда въ растворъ и втъ диметилипрона это явление зависить отъ обраования соли, такъ какъ оно уменьщаетъ количество свободной инкриноной кислоты (24).

Затыль гиролизь можеть быть опредътень по понижению точки замерация блли опредълять последнюю спачала для зистой солякой кистовы при различных въоврентрицихъ, залъмы различных въоврентрицихъ, залъмы различных вермя диментипрона, то полижене точки имерация въ неследием случать будеть меньше суммы понижений, проязводимыхъ созной кистотой и димети инфонемствать истотура растворахъ. Тромъ того развида между вычис сълыми такимы образомы и паблюдаемыми недивними тъмы меньше, чемъ слабъе растворы, какъ это видно изъ слъдующихъ примърова прибавление 3 куб саит ворматенато раствора созной кистоты къ 10 куб саит воды вызывлеть депресию въ 0,846°, прибавлене 0.1262 гр. диметипирона къ этому раствору 0,936° сравинтельно съ чистой водой, то же самое количество диметилипропа, растворенное въ 13 куб, саит, воды, понижало точку замерзания на 0,142°, Сумъма депресей достигала такимъ образомъ 0,846° гр. 0,442°—0,988°, между

атой величиной и и бляденный репрессия существуеть служать, со резинада вы 0.052. Однак сесия су 10 куб слит веды прибави в тольго 1 куб, слих солянов, вастопы и снова 0.1262 гр. диментиприона со разветь фотвидеть то жас 0.530. Значить пидрещиесь е распет тепье возрастисае из пол се мурт, из а рабо изи раствоја смет и выо разведенным раствера диметиприров. В Не должи та самемы ды вотпосатые также и пол се диметиприров. В Не должи та самемы ды вотпосатые также также произветния ве произветния ве произветнити инвально следяе в стота самемы в заправного следяе в пол се димето со принене остат в выстанова в пол прет ве имахо каждымъ веществомъ въ отдъльности.

The typing a composition of the supplementation of the indiagraph of the trade of the supplementation of the suppl

Какь уже утменно в порт сь больно основов, являем, очен илохимъ проводин, уъ. Полому е им сотдиотиемия соть растворем, въты омь климесть в цы что рестворе тожена исчинсов глаж в идропиль то местропр в мест п. го растворе тожена исчин сов глаж в этек трепреводи съю соляе лес, лет раство, в этыме ступира колцентрации клиже раствора растилент не таж сили но выпему тожих изступить следующее состояне равновъсия:

H' + Cl' + 
$$C_7H_9O_7 \rightleftharpoons [C_7H_7O_2H]$$
 + Cl'.

Annethatinations inhouse

The lock of that is one of polator and the first section of a same that is the section of the se

Образовали сотей метий пе ограничивается стмети пропосс. Влятерь и Визтитерт, подажля это жет, классы оргоничених соединойй, содержащих в выстороть пакь спирты альтегиды образованить соденией простые и слежными кислотами, какъ жель петосинеродноводородить соединейн и дъсь мы имъемъ передъ собой соли оксония Попити и приготовить (СП<sub>3</sub>),ОЈ, юдистый тримети юссоний не увтичались до сихъ моръ усикломъ. Продукть присоединейны в дметила къ диметилипронутава же, какъ двойная плативовая соль утористато диметилипронметита, одлако получе-

- . (x + 1) Таль р пускають страеме энальтичное одимь амможи съ x она в превимом созражению сурны
- Съособност давати кастояндя соли посредствами присоединения дасти в внется особевно сильае у предъимых в соедиельи здементовы Съота, од но эта са собность предвачеся, какъ вто уже давноено и у прункув этементва, чада, сърга (67)

## Соединенія ціана. Ціанъ С.N.

251 лють гать межно получить тегралацемы щанистой рууни честу которал при этомы раз аслег и на рууть и щань. При этомы, иль кобочный продукть полученей бурое аморфиое голимериое видоиль кобочный продукть полученей бурое аморфиое голимериое видоиль кобочный продукть полученей бурое аморфиое голимериое информационать, студу, кот фое ари очень изкоской темильного прави продуктивности и продуктивного и править и растворы стриоти оби
ильного править и продуктивного и править и продуктивного и продуктивного и продуктивного и править и прав

4KCV + 3CuSO, 2 ZNSO, + Cu C N + (CV).

реавцы совершение знатогичная дыятия порядужаневой соти на поставуют сырым дета и ды и сво-

болный іоль.

Цанъ родственень щавелевой яполоть. Тагь, онь получается при натръвани давелевонила о яммония съ водоснимающими веществами (Р.О.) из боротъ щавъ, растворенный въ соляной ъм тотѣ, присосциня 4 мол в дъ, переходять въ щавелевом нъй аммовы (165) На основании эпихъ рельцій цанъ должень разематравет са катъ питрыль щавелевой

киплоты, поэтому его строеніе N =: C - C - N.

Объ Търо, «листь и баст орую знато во съ та гондами, на что было уже у азыно при описания възрого способа получения его загімь ога знативи прозваняется во стібующихь фактахь, катин стораеть какъ въ струч х в разлакь в зы атмосферѣ піднив товот резнато т стє ври зномъ получен а КСУ При продускопи цана вы ка невый предокь получается піднистью кали КСУ и прадовози пъв кат и КСУО которые образуются съвершению апальтично КСГ в КСЮ при пропускания у юра въ растворъ ѣдкато кали.

Цта и тое серебро представляеть собою творожистую массу нераспоримо вы вода и разведенныхътистотахъ и растворяется вы аммикав такъ же, какъ и клористое серебро.

Правъ представляеть собою безцвътный тазъ съ ръзкимъ запахомъ; въ жидьомъ состояви кинитъ при 20.71 и устойнивъ по отношению къвысокой температуръ. Онъ растворяется въ водъ; водный растворъ по ис-

течени пъкоторато времени выдъляетъ бурне аморфиые удоны данъ называемую азульминовую кислолу, и стораетъ пламенемъ окан мленнымъ пурпуровой каймой.

#### Синильная нислота (ціанистоводородная нислота) HCN

252 Соли синильной кислоты получаются при награжании до темдельный интеррации в прости и выпольков от неврального выпольков интеррации в приставить и выпольков в приставить в при приставить в приставить в приставить в приставить в приставить в пр основания, напр. при нака виван и эмбей у терода и утлежистию зали вт атмосферь азога. При изграждии созержа дихь ззогь ураническихь веществь сь Баялив щелочами сили щелочивыми метадыми) позучаются цинцетыя соединетов (4). Прв дродустания зммдака надъ расъ генцыми ACHIMIN HOLLY ACTON HEADER MANOR IN THE REPORT AGAINST ACCORDANCE AND ACCORDANCE искръ от вирлацопнаю андуата черкар субев адстичена в азота по-JYMACICE CHIUGHER BECOME TAKE RALL ACCIDENTS MORETH OFFICHOLYSCER изь эдеметтовъ (133) то въ этомъ способъ мы имвемь сретство до сучись синизымо къстоту изг. элементокъ Обърдовенно синидъную вистоту получають насръжащемь келток кровянов оти (253) сь разбаклевной сърной кислотой. Въ деститиять подгара, воднай тастиоръ каки жона лоты, вть когогары фракцияной перегонкой подлучается безваныя сингть ная кислота. По подняв представляеть собою безикатило жидлость съ за -ы кэ вінжівна барот кіледину отбладог аубіцкі аміднованиющей амохвії жить при 26°, а точка плавленія—14°.

Спинлыми жистоту можно сохранять въ чистомъ видь водный растворь ея постепесто ражиндется съ образованиемъ буром амороной нерастворимон массы, т въ растворъ между прочимъ оказывается муравицновислый аммоній.

CHIRLMAN AND LOSS CONTROL OF THE PROPERTY OF T

Сипилнали вистра (стабла разматриваться, какъ витри в муравыной кислеты Н-СООН — Н-СХ Это (опущение подперждается стъдую
щимъ образомъ при перетонъъ муравыявокислата аммония отучается
сипильная кислота наобороть, послърия, какъ это было показано выше
присоединяеть воду и переходить въ муравыновислый аммоний Затімъ
формула Н С—Х подтверждается образоваваемъ (янильной кислоты изъ
хлороформа Н С—СТ, при нагрѣвани пост‡дияго со спиртовымъ растворомъ аммака и небольшимъ количествомъ ѣдкаго кали При возстоновлени ея получается метиламинъ;

$$H-C = N + 4H = H_sC \cdot NH_s$$

Саняльная кислота представляеть собою одну изъ слабайшихъ кись ен водные растворы обладають чрезвычайно слабой электропров спостью.

Она содержился во обсторых в разонска ка бытьом в логическай. Одно вымка распительных вешества из элогоры она вляжеть быть получена, тавляет себою ажи дата в СуПуроду, отсрым перкител во видь гда ве органия индерененных сапровириневаю терева. При на жени указаных ор авовы разеля элогой от общением плины (232), рыс сопряжием в тбх элочаству разеляе и заквител в мумет в буму, техолего со разголего на селедние и заквител в мумет в мумет в комому.

$$\label{eq:constraints} \begin{array}{l} C_{i} H_{i} O_{i} \times + 2H_{i} O = C_{i} H_{i} O_{i} + H C N + 2C_{i} H_{i} O_{i} \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \end{array}$$

Even that a magnetis that the property of the magnetic property of the

Регреплиени выжным граз из информации то очтомень тво что изът того им япа и глоновы при гразвия то стами, матазам междо обрато и луст тами и изтазам междо обрато и луст тами и и в поэтому опимы должные маривальная какы какы, макеры, котым и которы обрато и изтребо запечательно, что ово межеты и изтребо запечательно, что ово межеты для и изтребо запечательно, что обрато и изтребо запечательно и процесты по туст что и каки процесты по туст что и каки процесты по туст что и каки процесты по туст по таки и процесты по туст по таки и процесты по темпечательно при помуще расшениями из темпечательно.

#### Соли синильной вислоты.

253. Соли щелочныхъ щелочно земельныхъ металловъ и рохоп растворимы въ водъ, други же и растворимы Онть обладають очень большой склонностью къ образованио столелую солен, изъ которыхъ многи, въ особенности щеточныя, растворимъ въ водъ и прекрасно криеза влизуются Срави, напр., Неорг Хам. и 308 гр можно наили данныя о получения и въогорыхъ изъ этихъ солей, напр. желтой крововой соли Группа СХ обозначается иногла инаужемъ Су

Цтани стый элети и сучается нацаливаниемы кровного соли  $K_{\nu} FeCy_{\kappa} = 4KCy + Fe + 2C + N_{\nu}$ 

Въ водъ ягь разворяется очень тельо срудно по кръпкомъ ствртъ и плавится безъ разложения.

Ознако водные растворы его неустойчивы; давистый казий при обыкновенной температура медленко, а при кипячения быстро присоедивяеть два частицы воды и выдыляя аммакть, переходить въ муравыниокислую соль калія;

 $KCN + 2H_2O = HCO_2K + NH_3$ .

Ціанистый калій раззагается также и углекислотой воздуха, при чемъ получаются уклекисльй калій и свободвая синяльная клелота: пожильту правод в порадыная простоя в порадыная сторов. Продальная соды в простоя в про

Becomes by the content of the content of the property of the p

Желгы кримизя сеть К FeCy + 2M О криматия устей вы больмихь сыры-жент (хы крима клах). Тря млетады ем при мемь образается былы порошода Соть эта пел ролга. Мы видын у ковт и, 252 мю жоттая кровиная соть при магр каки но ста оби сырзон зысломи даста спинальную этимом. При наср. какыз ко сть ком цет, р и розь лай и оби сфриой систотой получается од съ уттерода пераодама илю образующаяся син съвал клетул подъдык в смъ стрыма клетоти, прясоедины двы моле уды вода дасть муравыную кистоту и аммасъ мурачыныя кистота из скио очеродь разгластет к ицета примън мет для получена окиск утлерода. Этять способъ часто примън мет для полученая окиси утлерода.

#### Ціановая вислота.

254. Цтановал кислота НСХО получетей и привашемь полимернаго создиненя, щашуровой кислоты  $C_3H_1O_3N_3$  (257), охлажденимь полученияхь паровь изы цануровой кислоты охлаждающей смысью. Она устолива инже O1 и представалеть собою бездивиную жадкость которым при вышим чли изы охладающей смыся в залывнает, г ст. теганмы взры вомы т препращегся вы бытал амориныя и стигры, съ в сычиною частицы с  $H_2O_3N_3$  цта мезящь то предполагаемсмы строението см. и. 257). Водный растворы діяновой лислоты при темпералурахы являе O1 переходить вы углекислоту и амміякы:

#### HONO -HO HN + CO. 1

(1 о клея по эстовия образовия и повыт кист та, цалировой вислоты и повытально тумо замения сиблете образовия образ

The content of the co

У , всты праць ССУ можеть разматривалься, какь хэрандон в дону чиру 11,5 мура в дону в самора у дону в д

## $CNCI + 2KOH = CNOK + KCI + H_2O.$

эт пры и рыд выпол наговой кледоны ве подучены въ чискомъ состочни Оде, го ва згрази у водудаются пры для на аккораль а натранво у ористий на гъ. лась вая и въ продулоза этой режещи тель можно выдалив и слердое стединеле и рир в пра и у ровой в ист сты  $(\text{CNO} \cdot \text{CoH}_2)_2$  (257).

Папровивь, эфиры продлан вой следоты изветны Они получлогел дъйствемь галондопроизводных в кирнаго ряда на серебряную соль ціановой кислоты:

на эфинарт представляють собои жидкости в жгупив представляють изока и в так в фиры и соца-иновой кислоты (CON-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)<sub>8</sub>.

строече изоціановых відпрові видно по режди расіцентення которое ни претерпільность при дінстий воды. При чомь получаются утлекиелота в аминъ:

$$CO \cdot NCH_3 + H_3O = CO_2 + NH_2CH_8$$

При помощи этой резьда В ю р д у удалось вы первый разы получение в изменение видь верхиговыми от вторичных и третиных в аминовы.

Изванитов ки то с, и и и и и и и и и и и ка в ката солчава. О чето и и очети верений виде в в поте са хатриой изветью и изветьной водуй. Послед раз в Валивори в солазали, что х разлих в режий что по принтанить с в полимы образомы дори в солазали, что х разлих в режий что по принтанить с в полимы образомы дори и получающий в ретогний принтавляеть обою мидь. Сромирования х алога  $R \in O \cdot NH_2 \longrightarrow R \in O \cdot NHB$  в при и чо еть быте выплень В город в миломы да в поты волиций поть тьи инемь  $R^n$  тотнаго остава и и дает и металомы да в поты колиций поть тьи инемь  $R^n$  тотнаго остава и и дает и металомы (104 жий дает и силе зе четь со в и и и и аломы у ма. Присут гвующее в кое

ка не отражуеть постоих тогданови E -C  $\frac{A^{4}K}{NR_{1}}$  и . 307 г. г. г. г. досто и досто г.

во такое, которое можеть быть выдалено.

Что кателог ромогули то посте котгрет. Аваета страж и прам и купирим отретту потранка стало ческа бек как св. годо

$$\frac{R \cdot C \cdot OK}{\|\|} \Rightarrow \frac{B_r \cdot C \cdot OK}{\|\|\|}$$

. Вся то г просоку о мес ов у Срямя се на то порадун и до вы обще в положномой вистогы  $\frac{1}{1}$  — о осит от вызнаму присупствующей у ы 0.88

расщенияется на СО, и первичный акина.

#### Тіоціановая кислота или роданистый водородъ HCNS

255 Этэ ты о во многох ослошенда, пагомянся и секопм во ствами циановую систем но горали устоичнике по отношение гы ють водыми распора подучается при обрасота, редалистато барка разветен пой сърной мелотон, безоднал кистота, когорал гозу стетем при дъвстви копцентрированной сървой ыг юты на сильно охлажденный и сийзианный ст. Р.О. сдя отистия влаги) родавыстый гали, представляет соблю при О былую приставлическую массу, которам изам, ся при 5 п. будучи вынута изъ охлаждающей сибая сейчась же (254) очену быстро переходить вы потимеры. При вагрываны ст. разветенной сърной кистегой роданистовогородная кистега присоединяеть частицу воды и при этомы разлачается апалогично применой ыв ють:

$$HCNS + H_2O = H_2N + COS$$
:

вмісто СО, кры получачен СОЗ сід оокись углерода

Но инистъп ка ка и по ситот г с голя вета ра воја на исла о валя се грот P , исла се с с с с да  $A_{\rm k}{\rm CNS}$  , одучата из заствора ро таниста, са и је са гва ас гизелато среда въ виде Тлаго гвојомиста, осадка Ото с ра творам ве разопо осадка Ото с разопо ве разопо осадка Ото с разопо ве пред по по осадка Ото с разопо ве сла имен с у жела в с имет по се по осадка правительной разопо с са съ съвем задъта и граничеств, каке индивительной разопо ве сла осаде за правительной разопо коми с сто и с пребра ко фольта разу, щи ко съ рам и се сброса дасть рада и прави казиму. P , до имени с разопо во ста се свой из с с очень с имень с во съ семе граничества в с с соста и майи).

Оть поплановых в кислост структура готорых в такъже малодияћетна, вакъ и плановыхъ вислогь, точно закимъ же путемъ производать два

ряда эфировъ эфировъ $\frac{1}{2}$ поціановой кислоты C > N и эфировъ изотюціановой кислоты C > N

Первые получаются при дъйствии подопроизводныхъ углеводородовъжирнаго ряда на родановыя соли:

Они представляють собой нерастворимыя въ водъ жидкости, обдачля запахомы дука. Накъ оъпслешемы, такъ и возстановлешемы мож зоългать, что въ этихт соединенихъ предъльный уг теродики радикалтвительно связаць съ сърой. При возстановлени получаются мераапи синивали кислога (котораж при дальнъншем» волегановления дачтъ метиламинъ);

$$CN-S-C_2H_3+2H=CNH+HS-C_2H_5$$

о...недения получаются предъльныя ульфовисловы, напримъръ СДС, >0,Н (68).

Они обладають том особенностью, что при награвани переходить эфары изотноціановой кислоты роданистьий атлиль СУ-S-С<sub>г</sub>И, 

«терибвает» это превращене уже при перегонкъ

эфиры и соттоцтановой кистоты по одному изысвойуы предтавичел и изотющановому аллизу, обладющему евоеобразнымы высомы и апахомы горчичныхы ефмяны изываются закже часто горчичным и маслами. Изы слъдющихы реакцій видає, что въ этихы соединенияхы предыльный водородным радикаль присоединены ды азоту и слъдователь-

При ублетви концентрированной сТриой каслоты герчичныя масла присоединию к веду и зають первизные амила и сТроогалсь углерода

$$RN:CS + H_0O = RNH_0 + COS$$
.

При возставовления одновременно получаются первизный аминь и тризтом с дижел в до НАС который получается полимеризаціей первозидчально образовавизатеся заметитела СНАС спецанастицію въскободномы состояния:

$$RN:CS + 4H = R \cdot NH$$
, + CH,S.

Цтанамиць CNNI, получается между прочимы изы хлористато паша и аммака оны представляеть сооон безивыную кристаллическую гигроскоппрескую массу. Его водородные атомы способны вамыщаться атомами металловы, напрямыры серебра. Оны тетьо полимернуется. Его серебриное производное и представыеть то удивительное своиство, что по растворяется вы слабомы аммакы, который растворяеты большинство соединеній серебра.

При накаливани докрасна каронда кальція вз струб азота подукается кальційціанамидъ:

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$$
.

чо собрания в дето быль с де поличений вызыванием инвенти и уда вы дето быль с де по от стемый гакимы образомы сырой присседний вести удать образомы сырой праводують на завесты и сотит и и и вести удательнать и породующей по от удательнать на удательнать и поды и поды и образомы и поды и

$$CaCN_x + 3H_zO = CaCO_x + 2NH_a$$

доль происсер одустовниваеть и плани УН, иль част воздуха.

При награван и кармуа барал в лимо редалюта образления цыинстый барій:

$$BaC_2 + N_2 = Ba(CN)_B$$

З на в мы имым, спосэй, не учен, в цанистах в сезинени изказоля воздуха. Присосцинене азога заим плербздому очень обзегнаелея прибавлением. Удористато на ви Матвоему сосцинение М2 N<sub>2</sub> наже слень легко прекращается вы правистый кули (плучи при патрынаи и сто у куплерита ими солями эт ду металловы и упими

$$Mg_3N_2 + Na_3CO_3 + C = 2NaCN + 3MgO$$
.

Получение вы зистомы вид, само, с маги свиго осдине за можно не производить, а прямо действовать а этомы на смысь матичеваго пороника, соды н угля при высокой температуре:

$$3\text{Mg} + \text{Na}(0)_3 + (-1)_2 = 2\text{Na}(1) + 3\text{Mg}(1)_2$$

## Гремучая нислота.

**256** Бети раугь или сере ро азогдов ки тогу в лиот, за таки действоват дру в та тру а вы отребле дувест не  $\infty$ , то получает оти премучей ки тогы заибот саяв становает ремуте рауго НдС  $N_{\rm e}(t)$  которая служить для приготоваем инстоновы.

Мы уто упомиздатево и 241 что гремучая вата учест. Сыто взорвана при томощи ободывато кото резеттру в в ругом. То же амог межет казато и о сумих, взрывчатых с непретвах в в 14 тыс чест грему каз ртуть играетт вали уюте в какт жагать при габот! ст втупвчатыми веще гвами.

Глимучее серебро Ада (Он водинать гораз) и по в чемучев развить гораз и по в чемучев развить гораз по в частвось вы высимы стад Варав обото в частвось вы высимы стецени проблимы образовы, из фера дайлыя е о очеть образовы открывшему гремучее серебро 1 оварда узапалась варынать небольшое количествося высаглова безь в част вреда для последы о Газрылалась и лько гильна, вы которой вко ило в вт бада нь тремучее серебро.

Стиа сремучал ки лота пред тавляеть собою чревычайно пустойчиное де тучее с едителе, тапоминающее по своему загаху иницы ук вистогу и обладающее чрезвачайно вроянтым с вый гвами. Строеме тремучей ки тогы въроятно с  $-N \cdot OH$ . Но крайней мірт при тій тв.и ха ристаго апетила на гремучую ртуть получается останом СН,  $\cdot Ch(C \setminus C)$  в другой стороны или обработкі св соляной кислогой гремучая кислота при останаеть воду, при чем в образуются гидрок иличив и муравьиная кислота. Дъй твле брома на гремучую гтуть ведеть къ соединеню  $Br_2 \cdot C_1 N_2 O_2$  которому принисывается строевте.

$$Br_*C = N - 0$$

$$Br_*C = N - 0$$

#### Ціануровая и изоціануровая кислоты.

257 При вагр вазае дра пов врокулей со лиск бромомы де 220 годувають бром атигрит, дануровой вистовы субь, яль которато при вагр клия съ водон истучается при уроки вене, (СУОН) вриготовлемаь ост повенно пагрывалем моженины 262, оть вет сису, гром тоблей, дар, интоху рята съясти и фирова, вет мет пет, те дет урок тоблей, дар, и пет урок вет урок пету рок вет урок и пету рята съясти и фирова, вет мет пот урок пету рок вет урок вет урок и пету раза съясти и фирова, вет мет пот урок вет бром вет предоска предоска предоската по изгом и пету вет предоска па стал урок предоска предоската по изгом и пету вет предоската съясти при омы выбор от такот са предоската стал по изгом паса ту. Па изом сеповалисям фированска от тели фированска прима фированска предоската пету предоската пету предоската пету предоската пету предоската предоск

Пациануване андинуване под стои станства в под станства в соване вы вых вы вы станства в соване вы вы вы станства в соване вы станства вы станства вы станства в соване вы станства в стан

Одыно же, се и ды твов нь тот преи созитик предсываю упсьодода на сереоряную тоть при обы повень и тем еразурь, то получают и кислородные эфиры (О-эфиры). Послутие ври на эбязати передуганиромындолем вы эфиры тдь связующимы веномы стужить азоты (N-эфиры). Отсюда ясье, что еступлене предугают упскот родной трукты происходить различнымы образ мы, см тра во тому происходить ли оно при обыкновеаковы и приболь высожов ими сратурь См. дальше еще и 291. Строеніе ціанелида віронтно выражается формулой:

потому что сое (внеше по во сто устовнико, чти постурова с влежота и рачальети, напримеръ, на устекие тоту и амилакт уже ири продолжительномъ инпечени съ водов лечно такъже, какъл дарандесиды, одержа достики же устеродизавленоредноскози со Полимери один цакуровой калоты и ацетии тегида протекаетъ тоже съ атало, ичными пистими. Пато фаркулы и по также что гламелицъ не даетъ инкаких и голей промі различахъ, въ чемъ вырагластей способлость стого метал в свизываться съ авотемъ.

#### Производныя углекислоты.

258 Углекислота Н СО, неи искетна въ свободномъ состояние водный растворъ уп екислоты причимають за ем растворъ она распадается въ высшей степени легко на воду и ангидрядъ СО, двускисъ углерода или ангидрядъ угольной кислоты. Это двуссновная кислота. Такъ какъ угольная кислота и ем соль разсматриваются въ неорганической хими, то мы ограничимся здъсь разсмотръщемъ голько иёкоторыхъ органическихъ ся производиыхъ.

Фостенъ СОСІ.

259. Фостенъ получается присоединениемъ утора къ окиси углерода. Свое назване фостенъ получилъ отъ Дэви, который онибочно полагалъ, что это присоединение происходитъ только на солвечномъ свътѣ; это газъ съ ръжимъ запахомъ. Въ бенло тѣ онъ летко растворяется; въ жидкомъ видѣ идетъ въ продажу и служитъ для различно ихъ реакцій Фостенъ долженъ разсматриваться какъ хлорангидридъ угольной кислоты

За это допущение говорять следующее факты: съ водою онъ релгируеть медленно, образуя соляную кислоту и углекиелоту, со синртомъ при обыкновенной температура онь дастъ спачала эфпръ улору гольной кислоты;

При болье продолжительномы (вйствия спирка или алковлята натрія получается эфиръ угольной кислоты СОСОСН1

При дъйствии аммиака оба атома удора замъщаются амидогруппами: такимъ образомъ получается СО(NH.), амидъ угольной кислоты, мочевина. Всъ эти замъщения удрактерны для удорангидридовъ кислотъ

Эфпры хлору сольной кислоты, называемые также фирами хлормуравь и пой кислоты, представляють собой безцватныя выдають съръжимы с ви ав, в ем ра в соба. Оти чо уго с ви в да то о чтобы вводить - ейст рудь с СООС, И., 248. Чув ва угольной выслоты также аглив с о в образивают и в вом образивают и праводить в вом образивают и

## Съроуглеродъ, СS,..

260 Это соединение можеть быть получено непосредственно синтесымъ путемъ при пропускани наровъ съры выдъ раскаленизми ус-🚃 з саковъ же и техническій способъ, его получення. Полученныя та-•мт ебразомъ сырой ефроуглеродъ обладаеть нь высшей степени про — водить запахомы, который можеть быть устраненть перегонкой Очищен- к. Бромбиеродъ представляетъ кочти бездиятимо, сильно предомляющую тъ жидкогъ съ эфирнымъ залахомъ и точкой кипъшя 46° Въ водъ перастворимъ, удбавный въсъ достигаетъ 1,262 при 20. Съроугаеаторидых вобущованемылиов одол, оновичавече йобор атемалирин ат ты его прояводять отравляющее дънствие ари вдыханы и постому при \*ROGOTOGEGU REGGOTONER ATRANSPRIGHT OFFICE AMORTEMENT AMILIA AND AND AND ADDITIONAL PROPERTY ADDITIONAL PROPERTY AND ADDITIONAL PROPERTY AND ADDITIONAL PROPERTY ADDITIONA -ш - Съром Геродъ представляетъ собой прекрасный растаоритель дл г - працирования жировъ изъ костей, точно тако же какъ и маселъ; опъ надить ипровое примънение при извлечении маселъ изъ маслинистыхъ чань, одивокъ и т. д. а также стужить для "вулканизирования" ка-43 1/3

Съроуглеродъ представляеть собою устойчикое соединене, не смотра од свою эндотермическую реакцію образованія (ср. "Неорг. Хим" и. 119) одь не разлагается при нагръвании, но его паръ можеть быть взорванъ ри помощи гремучей ртути. При обыкновенной температуръ галонды почти не цъпствують на него, однако въ присутствии вещества, передающаго стоицы, уторъ или бромъ, получается четырехулюристый (или четырех-бромистый) углеродъ.

СS такт же, какъ и СО, представляеть собою кислотили ангидридь или съролиздридь Присоединенимъ сърпистыхъ щелочей образуются тритіоуглекислыя соли:

BaS 
$$+$$
 CS $_q =$  BaCS $_q$ .

тритюучлениемий барий

ь, рекая соль жеттаго квыта и эрудно распоряма вы услодной воть светотая при поугольная квелота Н.СS, можеть быть потучена им ея содей при помощи разведенным кислоть вывидь неустоичивой маслишетой жидкости. Ея калевая соль примывается для истребленія виноградной вин.

При присоединения алкоголята калія къ сфроуклероду получается каліевая соль ксантогеновой кислоты;

$$CS_2 + KOC_2H_5 = CS$$

4/4

Out the first to the transfer of open of the tenth of the

## Съроонись углерода COS.

261 м содинене роздоласть обло исто волименнали без выпыт за выстронения да вымом и однасть и в по ане выхъ эфировъ и съргистато водорода:

Off, opare store of the restrictions by the restriction of the property of the

Сторет Тросо (US . 1) гремен и гатове Просо од гласа одном. Иликатат замив горова одном том одно од глата в одном одном изе. При чет одн. Помет серова Суда в Суда и пометор домъ. Одновременно получается  $SiS_4$ .

С ромотъ утпреда тозы, очене медлено сразда, аст в ддется дъйство ще ючей. Оза можета образвать ст а измозчителя сты, которъя могуть озга произа т на отк углевиснух содев публието ма части ок лорода сърой:

### Мочевина GON.H,.

262 Молевина получите экое название то, в исплетою это ота со держитея въ мось четовятка млекопитающихъ, амило в и рабт

Такт как и, у о с евъ виден и а сто о с вое р и дерения окого до вини, и агиле за произвени пастение как и и при мочения для получения этой и отнина месе сл то ступакта и рислами от ка иса аботи й ки тоты. При оталь выплания а отнен ая ол мо и ви око и може, которая кращена сще ва ак цай лей и красячими веществами леге и потому осодакт снова разверските въ води в присвежени ки раствору хаменена когорый ра рушаеть оти просяс, и веще тва. Узотноки зай растворь обрабатыва ять аатим услевнечаки де из и и сучет востать кочеви у

$$2CON_1H_4 \cdot HNO_5 + BaCO = 2CON_1H_4 + Ba_1NO_5 : + H_1O = CO_1$$

Выпариваниемъ досуха получають смъть мочевины и азотновислато барля, изъ которой мочевину и влекаять кръпкия в спирточа.

Мочевина является конечнымъ продуктомъ превращеній, претерикваемыхъ більовыми веществами въ живомъ человіческомъ тілії. Мы виділи (259), что мочевина соотвітственно способу ея образованно изъ улюрантидрида угольной кислоты, фостена, можеть разсматриваться, какъ амидь этой кислоты. Отсюда ея строеніе:

Мочевина, аналогично амидамъ кислотъ, получается также дічіствіємь амміака на сложные эфиры углекислоты.

Затьмъ она получается присоединениемъ аммиака ил изоціановой кислоть:

$$C \stackrel{\text{NH}}{\swarrow} + \text{NH} = C \stackrel{\text{NH}}{\downarrow} = \frac{\text{NH}}{\text{NH}_2}.$$

Изоціановокислый аммоній въ водномъ растворть при выпаряваніи переходить въ мочевних. Это явленіе послужило основой синтеза В елттера, который получиль молевину при выпаривании растворовъ 2KNCO и  $(NH_4)_2SO_4$  (1).

Валькет и Гамови в солв у салв ту салвук вълистория хими трезеция от саденение. При помь объектия что пров ходать и ограт с ресеция отевращение кочевизы вы изощатьвовие спа змусни ибогес и чистух могевих внести ва кили дую воду по этого развова селичаст за дветь в авот скислим серебром осадовы паловек сели срегу в Замать пасту цаеть солото развоваты

кат эрое польно был натео гередвикато въ сторону моченова, такъ какъ растеори въ остояная завновъти отсржите голько небольшое но иче тво дановови чато аммони. На остояни равновът в температура оказываеть мого ванити отсудь стъдуеть что тревран, во соглавента прить вт труга сограюждается то ико небольнимъ калорическимъ эффектовъ (100).

263. Мочевина кристаллизуется въ ромбическихъ призмахъ, похожимъ на кристаллы азотновислаго каля, она легко растворима въ водъ и сипртъ и плавится при 132° Какъ амины, она присоединяетъ вислоты, по только одинъ жвивалентъ и образуетъ съ ними соли Изъ этихъ солей а з о т п о к и с л а я СОМ Н<sub>4</sub> · НМО, и ща в е л е в о к и с т а я (СОМ Н<sub>4</sub>) · С<sub>2</sub>Н О<sub>4</sub> трудно растворяются въ растворахъ соответствующихъ кислоть

Во многихъ случаяхъ, особенно при изкоторыхъ конденсационныхъ процессахъ, мочевина реагируетъ такъ, какъ будто бы она имъетъ стро-

еню С 
$$\stackrel{\text{NH}}{\circ}$$
 . Эфиръ этой изомочевины получается присоединемъ метило-  $\stackrel{\text{NH}}{\circ}$ 

ваго спирта къ ціанамиду. Это присоединеніе легко происходить въ присутствін НСІ:

Стросніе этого сосдиненія, кром'в способа его образовання, доказывается еще и т'ямь, что при кларівання его съ соляной кислотой получается хлористый метиль. Слідовательно, СН, спязань не съ азотомы,

логой даеть метиламинъ.

При награваціи мочевина сначала плавится, затвил происходить выдаленіе газовъ, которые главнымь образомъ состоять изь аммака са углекислоты). Черезъ накоторое время масса снова затвердаваетъ здась главными реакціями являются сладующи процессы, пль цвухъ молекуть мочевины выдаляется одна молекула аммака, при чемь образуется блуротъ:

$$\text{CO} \underbrace{\stackrel{\text{NH}_2}{\sim} \frac{\text{H}_2\text{N}}{\text{NH} \text{ H IIN}}} \text{CO} = \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} + \text{NH} \cdot \text{Biypets}.$$

Погреть кри талы чется взадлиных и плаха и главитей в разгосением; при 190, яж щелочномъ растворф бласть даеть са сфриожие об излож характер гое фижетовое окрашивание (блуретовая реакція)

При дальнъйшемъ нагръвании біуреть, выдъляя аммілкъ, присоединяеть одну молекулу неизмънсиной мочевниы и даеть прапуровую кислоту

При нагрѣвани съ основаниями мочевина разлагается такъ же, какъ амиды кислотъ, она даетъ утлекислоту и аммакъ.

Количестве ное эпредфление способы предфление способы произвидить то середфление Стособы в тех сна и жонтся на томы что моченина при сагртвании съ вимачнам в растворомы клоричано барти разлагается на устекисломи памилик слідовательно, колучается у лемильній барти, который можеть быть собраны в ваньшень Вы освой метода. Кно на лемиль то обстоятельство, что ры свором Срома въ калевомы ще окт стать называемый "громинй делокы", который се еркніг бромоватистовислый капий» изы раствора мочения выділяются спост ній алогы підпили у уданиваютем и пімірелемі со одали можеть быть зайств количество мочени за Методы тощовати допосни міли даеть вы разнец, да точь об голи селей, что алогы ван сол окоми міли даеть вы разнец, да точь об голи селей, что алогы ван сол окоми міли даеть вы разнец за прад раствора моченина остаться стата 2 СОХ<sub>т</sub>Н<sub>4</sub> «По СО<sub>2,3</sub> ЗНдО Поблитись на перед у сон селем за атый остаться от гля запам паруска у раствора даеть сы передокую от на запам остаться от остать

Вы мочт крамт мочевины, содержат и сце и други стала при уг твле кототых, му нает опредлегые мочевного бот учествых усфет достической камии можто втиги указаты какы се смотрата то можно опредлить из свительное ен содержание вы мочф.

П въд поволиста о маля и гида пла И, N-NH, получается сем и карбави ст. NH «CO-NH-NH) — ослова те которое завитей при 46 и триствуеть из асъдегиды и ветопы какъ сидроксиланивъ:

Подучаемыя таким, обратил соединення называются с еми карба во пами, часто хорошо крита знауют в вайтелье чего сен примічяются для открыти и отделенія авьдегидовъ в кетоновъ изъ сифсей.

#### Производныя нарбаминовой кислоты.

264. Свободная карбаминовая кистота NH<sub>2</sub>-CO-OH, полуамидъ угольпой кислоты, неизвъстна, извъстны только соли, сложные эфиры и улорангидридь ея. Ея аммониная соль получается соединешемъ сухой углекислоты съ сухимъ амијакомъ:

При пропускания углекислоты въ аммизиный растворъ удористаго кальци не образуется осадка, такъ какъ здъсъ образуется растворимый

въ водъ карбаминовокислый кальци СО • Растворы селен карбаминовой NH2

кислоты при нагрѣвани легко переходять въ углекислыя соли и аммакъ. Эфиры карбаминовой кислоты носять об цее название у рета но въ. Они получаются при дѣйстви эфировь угольной или хлороугольной кис-

лоть на анмакъ еле амены.

Уретаны образуются также присоединениемъ спирта къ эфирамъ изоціановой кислоты;

$$C \leqslant_{\text{NCH}_{3}}^{0} + \text{HOC}_{2}H_{5} = C \leqslant_{\text{NHCH}_{5}}^{0}.$$

Уреганы подучаются также випличению азидовъ кислоть со спиртом в

$$R \cdot CON_3 + C_2H_6OH = R \cdot NHCO_2C_2H_6 + N_2$$
. Видъ вислоты уретапъ

Такъ какъ азвды соотвітствующих в кистоть легко получается (105) с в другой стороны изъ урегановь легко можно получить соотвітствующіе амины, то длісь им имбенть путь для закіщення карбоьсила амидогруппой онть ведеть черевъслівдующія соодниенія:

$$R \cdot CO_xH \rightarrow R \cdot CO_xC_xH_x \rightarrow RCO \cdot NHNH_x \rightarrow R \cdot CON_x \rightarrow$$
 кислота эфирь гидразидь авидь  $\rightarrow$  RNH  $\cdot CO_xC_xH_x \rightarrow R \cdot NH_x$  первичный аминъ

Уретаны могутъ перегоняться безъ раздожения обыкновенный уретанъ (ОС $_2$ Н $_5$  плавится при 51° и оченъ легко растворяется въ водѣ. NН $_2$ 

При кинячении съ основаниями уретанъ разлагается на спиртъ, углекислоту и амміакъ.

При в естения вът сильно конпентрированную азот ум китаоту обравуется интроуретам и  $({}_2H_8O_2C_5NHNO_2)$ , которыя при осторожном в рас депления дает в нитра мидъ  $NH_8NO_2$  ("Неорг. Хим", п. 130).

## Тіомочевина CSN H,.

265. Кажь изоціатовий аммонів чометь перегруппировываться нь мочеви, пу. тімъ же савимы путемы возмотна перегруппировьа изотюціановокислаго аммонія роданистаго авмонія вы тімочевину. То толитается на різаніємы сухой Соли, однако перегруппировка протеклету не паціло такь какъ тіомоченина при нагріввания переходиті обратно вы розавитый аммоній. На основания тіло пособа образовання строенію обіжнова образовання строенію обіжность помоченини принимается аналогичнымы строенію обіжность помоченини принимается аналогичными строенію обіжность помоченими принимается аналогичными строенію приним

въ которыхъ этому свединелию приходится приписать тавтомерную формулу: С 5Н.

Такимъ образовъ при при осдинении предъльныхъ подопроизводныхъ получаются соединенія по сабдующей формуль:

$$C \underbrace{\begin{array}{c} NH_a \\ NH \end{array}}_{NH} C_a H_a = \left(\begin{array}{c} NH_a \\ SC_a H_b \end{array}\right)_{HJ}$$

Так в как в поть продукть присоединены даеть при разложени меркаптан в и бри окислении сульфоки логу, то нено, что вредільный условодородный радикалъ связанъ съ сфрой.

Тломочевана представляеть собою хоролю кристаллизующееся тело съ точкою пландеция 172°, легко растворимое вы вода и вы высшей течени трудпо-въ спар ті При обработкі овиськ ртуга отиденляетия свроводогоды и подучается ціанамиды

$$0 = \frac{N H_2}{N H_2} = 0 = N + H_2 S.$$

## Гуанидинъ, С.HN.,

266. Это соединени колучается при дъйстви аммиака на ортоэфиръ уг іекислоты. Теченіе реакцій здісь чожно представить такимъ образомъ, что сначала съ углеродомъ соединяются четыре амидныхъ группы, и поүк үхэгом үндө стэкглэдиго эж сэругот огат амендоо смины кэээримыгул, ammental.

$$((0)(\cdot,H_5)_4 \Rightarrow (\cdot,\underbrace{\frac{NH_2}{NH_2}}_{NH_2}) \Rightarrow (\cdot,\underbrace{\frac{NH_3}{NH_3}}_{NH_3})$$

Структурная формула, которую можно вывести изъ этого способа образования, подтверждается сще сивтезомы изъ пјанамида и лимпака. Постъдния производится при жагръваны цамамида со спиртовымь растворомъ кашатыря:

schapt.

$$C = N \rightarrow NH_1CI = \left(C \stackrel{NH}{\swarrow} NH_2\right) HCI.$$

Обыкновенно гуанидинъ подучается нагрѣваніемъ роданистаго аммонія до 180—185, при чемь образуется соть роданистоводородной квслоты, этоть процессь проходить следующи фазы

Къ постъднему присосдиняются молекалы сще неизмъненнаго роданистаго аммонія:

Гуавидинъ представляеть собой кристат ическую бездваную массу, расилывающуюся на вездухъ в притягивающую кислоту. Онг. представляеть сильное основаще, и многи изъ его содей хороно кристал изуются. Изь сравяеня туанидина съ мочевиной, ксторая имаеть нейгральную реакцию, видно какъ сильно покымнаются основных свойства мочевины при ягивщени кислорода въ карбонизьной группълиниропулиюй.

Lean вигропроизводное гуанидина внести при низкой температурь

въ сърную кислоту, то получается интрогуанидинъ (NH-NO, NH, NH,

который вельденые своей малой растворимости выдъляется при вызивании реаьщонной смъси вы холодиую воду. При возстановления изъ него по

лучается амидотуливдинъ СМН-NH<sub>2</sub> Постъдний призливчения съ. NH<sub>2</sub>

разбавленными вислогама изи вредочами разлагается, образуя углекиел ту аммакть и дламидъ или гидралият ПN-Nil. Отсюда видно строеніе нитро- и амидопроизводнаго.

Валими прои чот мя заги пра являет времения СаПасту, то дустиний изгорования винетво оне малета Сапа по учест в подчест уфествень ціанамида на орнитинь (200):

$$(O_3\Pi) \cap (\Pi M)_1 \cap (\Pi_{2^3} \cap \Pi)_{-1} \cap (N_1\Pi)_{-1} = (O_1\Pi) \cap (\Pi M)_{-1} \cap (\Pi)_{-1} \cap (M)_{-1} \cap (M)_{-1}$$

Пе совски только выплено гразедиляет и ца амили вт для 1 w накъ это принято зайсь, вли группъ и-NH2.

## Группа мочевой кислоты.

**267** Мочевая кислота С $[H_1O, N_3]$ , названная сакъ истому, что из встрѣмается въ моч\$ въ исбольшихъ количествахт, представласть собою центръ группы свое бразныхъ производныхъ мочевины. Она стоитъ вт

близьомъ родствъ съ уреидокислотами и кислотными урендами Они представляють собои амидокислоты и соотвътственно амиды вислотъ, которыя вмъсто группы NH. содержать остатокъ мочевины: NH. CONH.

Примъромъ урендовъ кислотъ является и арабановая кислотъ С<sub>в</sub>И.О N, которая получается обисленемъ мочевой кислотъ. Если ее нагръвать долгое время съ разбавленными щелочами, то она присоединиетъ двъ частицы воды и распадается на мочевицу и ислвелевую кислоту. На этомъ основания нарабановую кислоту пужно разсматриватъ, какъ оъсали и мочевицу:

$$\begin{array}{c|c} \text{NH} & \text{OHH} \\ \hline \text{CO} & \text{COOH} & \text{H}_2\text{N} \\ \hline \text{COOH} & \text{H}_2\text{N} \\ \hline \end{array} \\ \text{OHH} \\ \end{array}$$

Парабанован жислота изи оксалазмочевина

При осторожном в катубиания съ разбавленными щелочами присоедиимется долгко сдин маслица воды и полу метсь о к с а ту р о и а я в и с до т а:

Валиымы продуктомы расшенления мочевой кистовы является а лловета в в С<sub>1</sub>Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, который получается обисленимы ей при помощи взотвой вислоты. Такть какты при обработьсь бдыми щелочами оць врисоединисть двіз частицы воды и распадаетсь на мочевину и мезоксатевую кистоту зо адлоксань нужно разматривать, какть мезоксаттил мочевину:

Окисленіе адтоксана азвіной і цезотол даеть уклевистоту и парабановую кислоту.

Бали 3 () кай эти твер тут, вструк висилю прог зомощью сорти ба о од ва) то образуется в дло ксантии в:

$$2C_{a}H_{a}O_{a}N_{a} + 2H = C_{b}H_{a}O_{a}N_{a}$$
.

аллоксанты адлоксантынъ

Апломентив в велимотальным пурпуровый изтт муревси дь который пужно развидиван в велимотальным пурпуровый изтт муревси дь который пужно развидиван в велимотальным пурпуровый изтт муревси дь который пужно развидиван в велимотильно соль в урвуровой в и доли  $C_{\mathbf{x}}\mathbf{H}_{\mathbf{x}}^{(r)}\mathbf{h}_{\mathbf{x}}$ .

Образование мурокен, статьеть реа езтем в ва мочемую к иса ту Алюксантию очени мало ретворимь ка холодый вогі и са базитокой водоз да еть прекрасное голубое окраниваніе.

Другимъ продуктомъ расщентения меневоя кислоты который получается при окистении ся хаме (conomь и имъсть большое значение дли суждения о ся строении, двалястся ал тантоция.

Синтеть этого соединения пря нагрывание мочевины съ изоксиленой каслотой длеть подтверждение справедливости приводимои инже формулы

Гліоксилевая кислота

Образование аллаксана и аллантонна иль можвой кислоты длего ифкоторов представление в структурт последней. Излучение аллоксана позволяется с блать заспочение в существования вы мечевой каслоть группы атомовы. В плиение аллантомна взелавляеть нас с дъдять допущение в существовании рухув ослаткам, мечения и группы аломовы И Состите ственно за ух можвой кислут дольны быть приничана формута

$$\begin{array}{c|c}
 & 1 & & 11 \\
\hline
C & N & C \\
\hline
C & N & C
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & N + C & NH - CO \\
\hline
C & C & NH \\
\hline
N + C & NH & C & NH
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & C & C & NH \\
\hline
N + C & NH & C & NH
\end{array}$$

которыя объясняем одень удовдетворительно вей особенности ен унуваческаго характера.

Вы ис и ввереней формала изпасовдена съре с длющим в изгерм. Изк малотовой ки лота и мочевина пручанть малот или (човин). В съронту ровую ки тоту (Дествиемь азгатов кистом (в это ве иство по учает и изонит розоследини е II втолго ровал к с тоту просте которой у тануванвается по егобращите извалющать и и частачина. В огровал ки тота или воз становлени аеть ами побартиту и вую ки поту III которат при смышени същими тыкь калемь присостиняеть кикь ами и, мотокулу изолитьной кислоты и обращуеть исевдомочевую кислоту IV.

Ова от имчается оты мочевой кастоты только т1м в что содержать больше одной масти исй воды. Посавдняя как в это ясно нав формулы, можеть отщепляться уже из измении съ эчель бузышимы избыткомы 20° содиней кислоты, при чемь получается соединение съ строешемы мочевой кислоты, которая дъйствительно тождественна съ посавдней.

Мочевая кистота очень трудно растворима вы вода, она растворяется вы кондентрирований сыркой кистоты и выпадаеть иль этого раствора при разбавление его водок. Смотря по тому, озиять изи два атома водорода замыщены метаттомы, эта кистота даеть два ряда солей. Средия в и а тревая соль СН<sub>2</sub>О У<sub>4</sub>Ха + И<sub>2</sub>О горамдо теме растворима вы вода, мымь кистая соль 2СН<sub>2</sub>О У<sub>4</sub>Ха + И<sub>2</sub>О, Средом личевал соль ся довольно легко растворима вы вода.

Мочевая кистота содержится нь мочь плотовдиках только нь отень небольших количествахь экскременты птиць, пресмыкающихся и мый состоить главлымь образемь изъ аммониныхь солей этой кислоты: экскременты змый, напр, представляють собою хороный исходный матераль для полученыя мочевой кислоты. При изготорыхъ палотогическихъ явленияхь въ человыческомъ органы мы снапр при ревматизмахъ) мочевая кислота выдъляется въ вида трудно растворимой каклой соли въ суставахъ и т. д. Въ качества лекарства употребляется литевая вода вслыдство растворимости литевыхъ солей мочевой каклоты.

268 Существуеть довольно больное чисто соединений, имьющихь тогь же самый углеродноа обистый скелеть вакь и мозевал кислота, ати вещества обчасти живобнаго, отчаста растительнаго происхожденое Изпервыма принадлежать гилок салтият ∈ H<sub>2</sub>ON<sub>4</sub>, к сантия в СДОN<sub>4</sub> и гужнейк с НОN<sub>2</sub> кь последнимы растительных основация теобромиль СДОN<sub>4</sub>, и кофенть СДО ОN<sub>4</sub>. Для лого, чтобы дать этимь и принадлежащимы сюда веществамы рацинальную номеньлатуру. Э. Финер в разсматриваеть их к какы производных пуряща (см. ниже)

угдеродные и азопиме атомы кетерато онь измеруеть, какь это показано Въ формуть, Кеантинь, кофеннь и теоброминъ, которымъ нужно принисать пижеслёдующи формулы и пучають тогда стоящи подъ этими формулами раціональным названія

Но этима форму кама теобромина представляеть собою диметильное, а кофенить триметильное производное асантина. Оба первых в соединения можно получить изы постадиято внеден сма соотвалствующаго числа метильныхъ групить.

К са а т и и с  $C_5\Pi_{i}$  ()  $N_4$  сереж ист во ве Iх в сансх в зансх в гансх в груп тавляеть обою бе из I тех пороцект в лохо ра твој ви в в вој и обладат и то и ко саабыми остов ви и свъистважи оки се тем в его получанти з ли к айт и мочевину.

Теобром ги в С.Н., О.Х., вехочеть в вакао отвудають и молеть (получен) очень трупо разворям в всей При октология его получаются мо ометилаллокевив и монометилмочения.

Котепнь или тепні ("Н С.», операвтя ві котепнаї Крито ливуется в опаоб частилей вога выкий илам і шель вистымъ слеском і до нольно хорошо растворимь ву волі. Е о плучають объемов по и в чанной для. При осторожную окладелої в фенна долучают і плет паліск анв і чолом залиочевана. По пр думамь оди пешні теобромі за і в фенна у танавлівають то доженіе метильныхъ группъ въ ихъ модекуль.

Сходство стростия мотекулы можевей кай юты съ одной сторолы и мотекуль теактоты, теоброми кале тофициа — в другом слишком т— из вобросмется въ глаза:

На озновании вышегриве (синых в формуть всантинь представлегь собою продукть возстановления мочевой кислоты, и не было вслостаная выобытахь возстановать последною вы кельтины Въ 1897 году мо удалось денестру Онъ валисть изследно путей, ведущихь отъ мочевой кислоты въ тремь названили същами. Вмёсть съ тамъ, колечно, сдължи возможнымъ и технические синтезъ възвиныхъ въ тераневти ческомъ отношени оснований теобромина и кофенца изъ мочевой кислоты.

Прямое чивщен е вислорода водородомъ въ мочевой вислоть овазалось очень трудивмъ. Э. Фишеръ поэтему замащать свачата тислородъ при помощи РОСІ, хлоромъ. Въ полученныхъ такимъ образомъ галовдныхъ производямуъ можно замъстить атомы хлора другими группами или атомами.

При обработкъ мочевой кислоты POCL сизната получается 8-окси-2-6-цихлориуринъ, который при дальнъйшей очень осторожной обработкъ тъмъ же самымъ реактивомъ даетъ 2-6-8-трих юриуриъъ 1.

Мочевая кислота реагируеть здись, значить, по тактомерной формуль II (250):

по которой она является тригидроксипуриномъ, въ которомъ при дъистви РОСТ гидроксилы пормальнымъ путемъ замъщаются улоромъ

 $T_{\rm c}$  их, одлучиев при обрасотка HJ и PH  $_{\rm c}$  Гири  $\theta^*$  переходить въ цвегоди стый пуринъ  $C_8$  HN  $_{\rm c}$ Ci  $_8$  + 4HJ =  $C_8$  H  $_{\rm c}$ N  $_{\rm c}$ J  $_8$  + 3HCl + 2J  $_{\rm c}$ 

кот дый, щи киш чени его воднаго раствора ст цинковой ды лю даеть сур в и м Пурии стредствияеть со ой стлое кристаллическое гвло сточка илавления 210— 217 г. очень те ко ра тварчное въ водъ и имфющее инстопько лабую с повиую реакцио, что кра наи лакмусовая бумажка не образивается имъ въ синий цвіть

Отъ грихлориурина къ ксантину переходить елидующимь образомъ; въ грихлориурили атомъ хлора 8 очень устой ивъ по отпошению къ делочамь, тогда какъ улораме атомы 2 и 6 обувниваются сравнительно легко. При обработкъ трихлориуранз этигатомъ патрия только улориме атомы 2 и 6 замъщаются группами с'П.О. При нагръвания долученнато такимъ образемъ соединения съ подистоводородной сислотом съ одкои стороны происходить обмылаване этихъ группъ а съ другой атомъ улора 8 замъщаются во дородомъ и въ результатъ подучается ксантинъ

Если же награвать 2-6-дюксэтить-8 хлоргуринь съ солянов кислотой, то происходить только обмыливание группъ ( Н О соксэтальныхъ группъ) и (при одковременномъ она анти тавтомергод формулы) колучается:

2-6-дюкен-8-хаорпурия в

который при метилировании обмениваеть его водородный атомы 3 на метилиро группу, при чемы получается у доржофенить. Такъ какъ последый дегко можно перевести въ кофенить водородомы вы моментъ выдътения (in statu nascendi), то эта реакция даеть возможность получать кофениъ изъ мочевой кислоты.

Еще тегче удается провестя этогь синтель следующимъ путемъ. Э Филгеръ нашетъ, что при помощи очень своеобразнаго способа метилирования, именно взбалтываниемъ мочевой кислоты въ водномъ щелочномъ растворе съ юдистымъ метиломъ, четыре водородныхъ атома ем легко могутъ быть замещены метильными группами. Такимъ образомъ подучается тетраметилмочевая кислота. Если ее обработатъ РОСТ, то по уравнению:

$$3C.N_4O_3(CH_4)_4 + POC1 = 3C.N_4O_2CI(CH_4)_4 + PO(OCH_4)_3$$
 тетраметилючевая киси. жлористый кофениъ

получается улоркофенны, изы котораго, какъ уже указано выше, легко можно получить кофенны.

#### Объ электролитическомъ возстановленій производныхъ пурина.

Кофении колиния мочевая кислота и другия полобым имы вещества возстановальной и о тель тру по при помощи обичных к способовь, эчень гладко каки это пашель. Тафели, прислединяють волород к дри э ектротитическом в возстановления. Для стого их к растворыети из 50—75 декой фраж ки лог! концептрация и инвется вийсти съ веществемъ и влиявить стогь растворъ въ порнетый сосудь вы котором к гаходится свинцовый катоды Этоты сосудь стават к вы дру сой сосуть в 20 бо пой страти кислотой, вы котором погружеть вмогь Водо родь, инд1лиющий и на катоца се, ко воз тапомляет в завалное состановие

всельтивь и е.о голологи требують четыре влома ведорога и сереходять воденокенеобдинения

 $U_{g}H_{10}O_{s}N_{s}+4H=C_{g}H_{12}ON_{s}+H_{2}O,$  кофеннъ дезовсивофеннъ

посліться проблава от собой болію вленыя основатил, чіма исходныя вещества обладающія только слабыни основными овойствами.

Замічателень продукть возстановлення мочевой клюлоты, которая требуеті інести атомовъ водорода и переходить въ пуронъ:

$$C_8H_4O_3N_4 + 6H = C_8H_9O_2N_4 + H_2O.$$

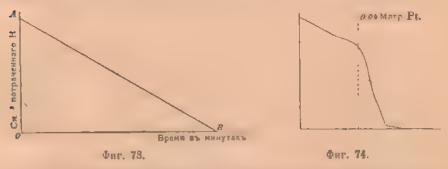
Кислородный атомы, находящійся на 6 мість, заміщает я водородомы, при чемы на этой двойной связи распозагаются два водородныхы атома

Справедливость этого пониманія структуры лодтверждается такъ, что пуронъ при награвавій съ баритовой водой даеть два частиції СО<sub>3</sub> и сладовательно должень содержать еще два группы мочевины, чего не было бы, конечно, тогда если были поястановлены карбопильныя группы 2 или 8. Точно такъ же для кеантина и его гомологовъ можно доказать, что карбопильная группа 6 препращается при этомъ приема возстановления въ СН, Пуронъ настолько же облададаеть основными, насколько и ки лотными свойствами и очень устойчивъ по отноле ню къ окислителямъ.

Выходы при этом в возствновлении были сначала очень или вичивы, не скотри на одинаковыя, съ перваго наглида, условия опыта однако Тафелю удалось оты скать причигы этого явления и висляб овладъть процессомь.

Онъ загыкаль пористий сосудь пробкой, черезь которую совершенно плотно проходиль катодь и газоотводная грубка. Въ той же самой цёли биль выдочень точно такь же устроенный аниа атть, въ которомъ заходилась только сёрная кислота безъ пури ювыхъ веществъ. Оть времени до времени изъ обоную аннаратовъ собирался выдёляющийся въ течен е минуты водородь. Развость количества выдёляющагося водорода представляетъ собой веносредственную мёру процесса новста новления за ту минуту, такъ какъ она показываетъ, какое количество водорода потребляется въ процессъ вовстановления.

Если это отношение изобразить грарически, откладывая на абсциссах в время, по встечения котораго отбирался водородъ, и на ординатахъ -количества его, то получають фигуру, показанную на рисункъ 73, вт. дайствительности при тормаль-



ном в теченін вол таковлення котичества дотреблентато за ечиницу зремени вопорода убывають в в том в же слиом в разма, А. клыт и количества не волетановлевомкъ еще производныхъ пурина.

Обазало в что при потятей личтожних в количе твы платиговаго раствора, а также прибавление растворовы възмых в идупих в олей почижаеть погреблегие водороди возстановительнымы процессовть сразу почти то 0 такъ тто рафическое ивображено послетияго выражается фит 74 снатр прибавление 0,04 миллитр, платины на 100 кв. свят, поверхности катода).

Отекда жено, что ничтольполей примоль свинцу вагожа лекоторых в ручка металюва дестаточно, чтосы сов 1 ча прекратить электролигическое возстановление.

Обыт гастел от замічательное явлете облующимы образомы сли электри месьлі токы просенть черель разбав от гок облую ки лоту, то водороды гаминаеть им 1 оты я голько при опредленной разности потенціаловы на электродах гамиры еще на к сямахы. На в атинировті ыхы платиновыхы электрідахы обо выді опред процессовть чуш навиченнясти изърнасты пакимин и помідть присті овершенно скод сто ста разностью и потрымось об місктро ахы, которую соретически можно облідать от в братимато исдор полистороднаго і сменти ста сфриой кислотой.

При примінения во каческий эльдово других метотнова тапраженее на клеммахі одіно достичь бо качей недечны дрез эдімі із інеть на істьем во дородь этоть избытокі напражены потреблай да вызілення вој рода газывають "набыточным папражением». Ото особсино велико дилиніца какі только та ис о індеть начтож ібльее кланчество і ізтивы, я тела сть избыточное тапри еліе а имбет за нимъ енчасть е в люсей ость выдільных ося во орода новстав і вайо тью потенцалові разимі париводій відуті рез провать ра рязающися лона дбо давлени недь которымі выдільення иль раствора тонь, за висить то ько оть разко за потенцалово Измітенням в плітдіней можно какі выдаваєть И ед и стъ, выз звалі дав енія, недачна которых колеб, тел сті кебольной троби одной атміреры до пі к льких вилина которых колеб, тел сті кебольной троби одной атміреры до пі к льких вилиноновь атмосфедь Поотому гри помодя катодовь, за которых существуєть избыточное напряжене, возмож ты возстановлення, которых і завя произвести діл без зтого избыточнаго напряженя, на какимъ-лябо другимъ способомъ.

# Вторая часть. А роматическія соединенія.

## Тъла съ замкнутой цъпью атомовъ.

#### Введеніе.

269. Въ перкой части мы запимались разсмотрівнемъ почти неклюізтельно соединення съ открытой цілько атомовъ, и только въ отдільныхъ ступаяхъ встрічались соединення съ замкнутой ділько. Изъ послівднихъ можно правести, напр дактовы, аптидриды двуосковныхъ кислотъ и членовъ группы мочевой кислоты. Эти соединентя замкнутая ціль которыхъ легко разрывается, стоятъ по ихъ способамъ образовання и свойслівамъ такъ близко къ тіламъ съ открытой цілько атомовъ, что ихъ дучне все го разсматривать вмісті съ послідними.

Однако существуеть больное количество тёль, замкнутая цёнь которых в выешей степени устоичива по отношению пъ различиято рода учмическимъ дъиствиямъ, в свойства которыхъ во многихъ отношенияхъ существсьно от ичаются отъ свойствъ жирныхъ соединений.

Между этими тълами первое мъсто лацимають бензоль и его производныя Въ бензоль, какъ это будеть доказано дальне, мы имъемъ замкнутую цънь изъ пиести углеродныхъ атомовь. То же самое пужно сказать объ его производныхъ, *проматическить соебинензял*ь въ гъсномъ смыслъ слова. Присоединенемъ водорода бензолъ переводится въ ге к с амет и ле и в С.И., который также представляеть тъло съ замкнутой цънью итъ пиести углеродныхъ атомовъ, но по своимъ свойствамъ стоитъ гораздо ближе къ тъламъ жирнаго ряда. Еъ нему примыкаютъ тъла С.И., съ ламкиутой цънью, содержащей отъ 3. 6 углеродныхъ атомовъ, обладающія аналогичными свойствами,

Во небхъ этихъ тълахъ замкимтая день, кольно образуется только изъ атомовъ одного и того жее элемента, именно углерода.

Однако извъстны кольца, въ которыхъ содержатся два или болье различныхъ этементовъ, такъ напр. п и р и д и и ъ С.Н.N и его производныя, имъющия кольцо изъ ияти атомовъ углерода и одного зазота: ф у р-

фуранъ  $C_4H_4O$  имжеть кольцо изъ четырехъ атомовъ углерода и одного--- кислорода: въ и и р р о л ѣ  $C_4H_4N$  кольцо состоитъ и гъ четырехъ атомовъ углерода и одного---азота: въ т і о ф е н ѣ  $C_4H_4S$  мы находимъ вмжетѣ съ четырьмя атомами углерода одинъ атомъ сфры; кольцо и игразо л а  $C_4H_4N_2$  состоитъ изъ трехъ атомовъ углерода и двухъ---азота, и существуетъ еще много другиуъ комбинаций.

Затъмъ существуютъ еще соединенія съ такъ называемыми с о е динен ны ми к о льцами, т е съ двумя замкнутыми цінями, которыя являются только вы видъ отдільныхъ представителей. Типомы такихъ соединеній является и а ф г а ли н в С Д, въ которомъ связаны вмість два бензольныхъ кольца. Соединяться между собою могуть и различныя кольца: напр., въ у и и о ли и в С Д, в связаны вмість кольцо бензола и и пиридина. Такъ какъ и відстны безгисленныя производныя вскую этихъ соединеній, то ясно, что эта часть органической учин оуватываеть гораздо большую область, чімь та масть ся которая трактуетъ соединенія жириаго ряда.

Но описание этихи производных к сильно упрощается предыдущими описаниями первой части, такъ какъ сувсь мы снова встръчаемся со встрии характерными функциями отдъльныхъ группъ, функциями спиртовъ, альдегидовъ, кислотъ и т. д., свойства которыхъ мы совершенно исчернывающимъ образомъ уже разсмотръли въ жирномъ рядъ.

Сначала мы раземотримъ еще вкратит кольца, состоящи изъ 3 4 о атомовъ углерода, и затъмъ уже обратимся къ важитищему представителю соединений съ замънутой цъпью, бензоту и его производнымъ.

## Соединенія три- тетра- и пентаметилена. 1. Соединенія триметилена.

270. Триметился в подучается объетыем натром на брокистый триметиленсь СН,Вг.СН, (Н,Вг. Онг. предлавляета объе гава превращавлийся вы жидкость при 5—6 атмосферахы завления, и не тождественсии си пролиме омы СН, = СН-СН, такы какт опы только медленно соединиется си бромомы алда (быслания соянсчиво свята и при толь снова даета броми тый триметиле ст. На основания этого

метиленкарбонован квелота образуется на серони таго тилена и двупатрійналоноваго эфира послідующими обимливаться и отприллениеми СО,

$$\begin{array}{c} \operatorname{CH_1Br} \\ \downarrow \\ \operatorname{CH_2Br} \end{array} + \operatorname{Na_2C(CO_2C_2H_{b,2})} \longrightarrow \begin{array}{c} \operatorname{CH_2} \\ \operatorname{CH_2} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \operatorname{CH_2} \\ \operatorname{CH_2} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \operatorname{CH_2} \\ \operatorname{CH_2} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \operatorname{CH_2} \\ \operatorname{CH_2} \end{array}$$

#### II. Соединенія тетраметилена.

271. Самы тетраметные ны всизвастень Прои водлым его можно по лучить дайствены натриймалоноваго эфира на бромистый триметиль, такимы образомы получается сложный эфирь дикарбоговой кислоты теграметилена

#### III. Соединенія пентаметилена.

272 При эхой перего ка ариановског а в кальция получается кетопро маводное пентаметилева:

CAPACADE 101 > 01 A PICIO - GAS OBICE A HI SUPERIOR O ORDEREDIA DE CHEMI получается глутаровая кислота:

$$\begin{array}{c} CH^{1} - CH^{2} \\ \downarrow \\ CH^{2} - CH^{2} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH^{2} + CO^{2}H \\ \downarrow \\ CH^{2} + CO^{2}H \end{array}$$

Пентамета ед в дотучнето у или у жителе данова при воз танованени, при о ят карелиненте группа пача в рео ди и го на аточи и дороге и передо. ит вы «ПОН, При обратота). НЈ гит ж тогая труппа замъщается ло ом п наконецъ, посафдиян водородомъ-

Циклопената различит себои беливы у жирко в полиси чила нія 50°.

lipert shan corporate, so army of a regular at the amate in the BENCOKON TEN CHARLET IN WART BOWIND STATE OF BELL . OF AR CITYON OTHER realists . Ha Justinux coemining of Kotop and CVII (addentise if of the original 1900 म - 111 0 त्यार हो। हो व विव्युष्ट क्षेत्र, अन्ना एम सूत्र हे एक्सिक्सिक्सिकी व तहा वाणीक вопорода больше-

If a conditation to the dependent chair a beneate to there to be start for a part of the term of the start of the s даняли Овт вачест гра II и жего изличерност  $\phi$  с  $\Pi_{\phi}$ . Зива счопта tions, treation rise tally to any mapaciana to so to

1) 08. वर्ष ११ ) हम्मत्र हम् अस्तार स्थान वर्षात्र १) वर्षामा १० वर्षात १ वर्षात्र वर्षात to occupant part to the H. J. E. d. (Ratty of Be ato grant and ato grants TOR TATHO STORAR SERVICES TO THE TOTAL PROPERTY OF THE VIEW LIVER TO BE RECEIVED AND CHILLENGE VERY A

Тите нашель чт водорых ру нь (И способень тегко замічнаться что оть принисываеть близьти двухь за йных г сва ей (в кетонахи чащ поть углеволородь поды пійствиемы щел свей сера уветь очень любопытый продукті конденсація:

$$C_{z}H_{a} + (CH_{z})_{z}CO = \begin{vmatrix} CH = CH \\ \\ CH = CH \end{vmatrix} C = C \frac{CH_{z}}{CH} + H_{z}O.$$

4 бряжя дося ізкаму образом і у зевотороль окранічна ві арків стальні вайту тогда квал гочти вей у свет рода, честором кірій вы тольські сельвіння

. Претему 1 д че за падети > я вное веррество выстыривете на о продъкта сотренесите

Is the one of the effect powers  $C_6\Pi_4$  and the consequence of anomals.

По теорія напраження Балгера (129) для образовація три-н тетрамети јениках коледа единичка сројства должит етадониться ота иха ecrectropharo hallbarlenna lad. . o. o. o. o. ilbi ilbin alb ilata Alde-PART TARGET THE STORE AND THE STORE FOR THE PROPERTY OF THE PR что замынлые кольда возмужно жэт жилылдго изметены ихъ первена чальнаго направления Отсюда с в деть, что невтаметителное кольде до гкно быть въ высшей степени устойчавымъ, тогда какъ единиды сродска четра- си еще бответ гриметиленнаго кольца, чаоб фоть, стремятся венить ихъ первоначальное положене и тъмъ самымъ вызывають в выва котыца, эти заключения вчетих подтвертились облачии. Влине было уде **УВОМЯНУТО, ЧТО ПРИМЕТА БЕНЬ МОЖЕТЬ ПРИСОСДИВАТЬ О́РОМЬ, ПРЕТСРИТЬВЛЯ** рызрывь кольда. Одджо ко присоединение брема происходить въ измъелу на в не накъ тегко, какъ сриналичи сти твойной связи, язир въ преинлень. Дъйствительно у но ифиницы сродства е де больс отклоняютел от 6 своего вервоначального изправления, тамъ въ колор примение на Тримети енъ присосвиветъ и друге резгенър, напр подоводородъ. Папротивъ пентамстителт де Брисостинесть орома, и из отношенио азог ион и сърной кислоть илетолько же устойчивь, какъ и предъльный углеводородь: въ вемъ стъдовательно не наблюдается пивакой склонности в.б. расщепленію кольца.

Въ зо же время тексаметитенныя производныя и зроматические утдеводороды при патръвание съ годоводородной кислотой перегруппировы ваются въ пентаметиленным производныя

О гевеаметиленных в производных сем и 368 г

### Струнтурная формула бензола.

273. Между растительными веществами встръчаются гакія, которыя отличаются своимь пріятнымь запахомь, напр., горькоминдальное масло, тминъ, толуанскій бальзамъ, бензойная смола, вашль. Изученіе ихъ показало, что они главнымъ образомъ состоять изъ соединеній аналогичнаго характера: они отличаются отъ соединеній жирнаго ряда значительно высшимъ процептнымъ содержаніемъ углерода по отношенно къ количеству другихъ элементовь. Изъ тминнаго масла получають цимолъ С<sub>то</sub>Н<sub>14</sub>, изъ голуанскаго бальзама этолуоль С<sub>т</sub>И<sub>5</sub>, изъ бензойной смолы бензовиту ю кислолу С<sub>т</sub>И<sub>6</sub>О<sub>2</sub> ит. д. Насыщенныя соединены съ равнымъ числомъ углеродныхъ атомовъ имъють формулу С<sub>п</sub>И<sub>10</sub>, С<sub>т</sub>И<sub>10</sub>, С<sub>т</sub>И<sub>10</sub>О<sub>2</sub>.

Тогда строение этих в соединении ве было сще хорошо извъстно, они ве длетие их в запала относи чести, одной групик, а ром али чести хъсости и е и и точно таким в же образомъ, какъ голько благодаря одинаковому наружному виду относила обыкновенное масло въ одну группу съ "сурвыявымъ масломи" (ShCl<sub>2</sub>) и какъ еще теперь соединяють въсоди груп у по сходству и вкогорыхъ признаковъ вещества съ недостаточно выясвенымъ строениемъ мапр, горькия вещества, растительные алкалонды и растительные пигменты.

Болье обстоятельное изучень ароматических в соединений показало, что ис в эти вещества, отнесенных спачала въздну группу на основаніи только впілиних в признаковът должны разматриваться, какъ производныя одного и того же углеводорода С.Н., бе в зола, точно такъ же, какъ тіжа жирнаго ряда раземагриваются, какъ производный метана С.Н., Напр при окаслении толуола получается бензайная кислога, кальщевая соль которой щы перстойків съ известью дасть бензаль При окислении цимола получается двуосновиля терефталевая кислота С.Н.О., которая при такой же обработків дасть тоже бензаль, и т. д

Когда Кекуле открыль эти факты, вопрось о строени бензола, этого основного вещества всъхъ дроматическихъ соединений, выступиль на первый планъ. При сравнении формуль, бенвола С.Н., съ формулой углевоторода съ пестью углеродными атомами изъ параффиновато рида, гексана С.П., сразу брослется вы глаза мельшее содержаще водорода вь бензоль. Бензоль содержить на 8 акомовъ водорода меньше. Поэтому сначала должно явиться предлоложение, что въ бецзоль, какъ въ другихъ бъдвыхъ водородомъ соединенияхъ, напр С<sub>к</sub>Н<sub>го</sub> гексиленъ, С<sub>к</sub>И<sub>го</sub> тексинь и т д должны существовать многократныя углеродный свизи. Но своиства бензода прогиворьчать такому допущению, ябо тъда съ мнодетинительным учина выправния очень дегко присоединяющь галопды, легко окигляются и тегко реагирують съ дамелеономъ и содой, реагентомъ на двойную связь, найденнымъ Байеромъ (128). Ни одного изъ втихъ свойствъ бензолъ не имфетъ. Хотя онъ присоединяетъ галонды, но очень медленно, тогда какъ вещества съ многократными углеродными связями делають это моментально. Онъ очень устойчивь по отношению къ окислителямъ и не реагируетъ съ удмелеономъ и содой. Отеюда мы должны заключить, что въ бензелт итть многократныхъ связей, и поэтому связь утлередныхъ атомовъ въ немъ должна быть совершенно особато рода.

Кълтъмъ же самымъ результатамъ приходять и совершение другимъ путемъ Бай е ръзимать соединения, долосновныя кислоты и други которыя могуть быть произведены отъ тексаметилена (циклогексана)

$$H_1C < \begin{matrix} CH_1 & CH_2 \\ CH_2 & CH_2 \end{matrix} \\ CH_2 & CH_2 \end{matrix}$$

обитномъ водорода на карбогенъ Ести у этихъ производиахъ гексаметялена отнять два или четыре адома водорода, то получаются соединеня, имъющия совершенно тоть же характеръ, что в вещества съ многократными связим. Ести отнять шесть водородныхъ атомовъ, то пужно
было бы ожидать соединения съ еще болъе сильнымъ ненасыщеннымъ характеромъ; в мъсто него однакъ получается производное
бензола, которое не имътъ ни одного изъ своиствъ вещества съ
двойной связью. Послт отняття гретъей пары водородныхъ
атомовъ проявляются вдругъ свойства совершенно отличныя отъ тъдъ которыми обладало вещество по
отняти первой и второй пары.

Для выяснения этого совершенно особеннаго рода связи уттеродных в атомовь въ бензолі, намъ необходямо въ нервую толову знать, какъ соединены шесть этомовь ведорода съ атомами утлерода. Для этого достаточно шать ны факта. Во-первихь бензолг не импеть изомерных обнозамищенных прои вединах бен зола молуть преизвединах; ве вторыхь обизамищенных прои ведины бен зола молуть являться ег прег или перинать об рмать. Извълголь капр., только одить монооромбензоль С. И.В. и перопивы разлигаются три дибромбензоль, обозначаем не приставками орго-меть», и нарег-

Иль перваго факта выяснаети разнолицулость в БУБ шести водоря (ныхъ атомовъ, те петучается одыть и потыже одновижащения процукть все равно в или ба иль всБУв шести атомовь водорода их быть замъщени.

Для беязота мыстимы три формуты въ которыуть атомы оюдорода являются равнозначными:

Посмотримь теперь, съ которой изъ этихь формаль согласуется в торой изъ вышемномянутыхъ фактовъ Диузамъденный продуктъ по 1 могъ бы быть:

$$C_4 \begin{cases} CH_2X & \text{ with } & C_4 \\ CH_3 \end{cases} CHX_2.$$

Кольшее количество изомеровъ здъсь цевозможно, по такъ какъ эта формула вмъсто премл. наблюдаемымъ въ дънствительности изомеровъ, представляеть возможными только два, то она должил быть отбронена

По II были бы возможны:

$$C = \left\{ \begin{matrix} c \\ CHX \\ CHX \\ CH_2 \end{matrix} \right. = \left\{ \begin{matrix} c \\ CHX \\ CHX \end{matrix} \right. = \left\{ \begin{matrix} c \\ CX_2 \\ CH_1 \\ CH_2 \end{matrix} \right. = \left\{ \begin{matrix} c \\ CX_1 \\ CH_2 \end{matrix} \right.$$

г е какъ будто бы четыре изомера. Но ести мы при этомы вергинимъ о равнозна июсти водородныхъ атомовъ и скажемъ себь, что она можеть образоваться только тогда, когда группы СН будуть связаны въ модекуль бенюла совершению одинаково, то мы увидимъ, что a - b и c = d, т. е, другими словами, что число возможных и померовы снова ограничивается двумя. Почтому должна быть отброшена и эта формута, потому что она противорфинть существование трехъ изомеровъ двузамъщенныхъ производныхъ. Такичъ образочъ остается только формула III, въ которой каждый атомы углерода связаны голько сь однямы атомомъ водорода. Поэтому вопросъ о строевій бевзода сводится къ разръщению задачи, -опредълить формулу соединения С.И., которая удоалетворила бы следующимъ требованымь 1) чтобы вск атомы водорода бы нг равноцфины: 2) чтобы была возможность трехь двузам'ященных в производавіхь, З) чтобы въ ней не было двойныхь или многократаліхь евязей. Посль пркоторых в пошьнокъ можно видить, что открытая услеродиля цідь не можеть удовлетворить поставленнымъ гребованнямъ, такъ вака въ ней всегда бълн бы краивия и средни грании. СН, откуда неот ожило!' амомоть для идоцоров атэония онивари ий выяления омидоловпущене замынутой цьий шесій углеродиыхы атомовы

даеть возможность получить равноцьяность щести атомовъ водорода. Таьое расположение группъ СИ удлятетворяеть и второму требованию, потому что легко видыть, что соединенья  $C_kH_kV_k$  1,2 — 1,6; 1,3 = 1.5  $\mu$  1,4 иредставляють три изомера:

Въ этихъ шестиугольныхъ формулахъ три единицы сродства каждато атома водорода насыщаются двума сосъдними углеродными атомами и атомомъ водорода. Относительно четвертой единицы сродства углероднаго атома. Армстронгъ и Банеръ выставили гипотезу, которая въ настоящее время является наиболѣе въроятной. Они исходятъ изъ того допущения, что четвертая единица сродства каждаго атома углерода направлена къ центру бензольнаго кольца, что эти сдиницы сродства поддорживаютъ въ равновъсти другъ цруга и что ихъ притяжене обусловинваетъ прочность замкнутой цъпи Такимъ образомъ дается центрическая формула бензола:

Такон способъ связи неизвъстенъ въ жирномъ ряду: особенности, проивляемыя ароматическими соединензями въ противоположность соединениямъ жирнаго ряда, могуть быть отнесены на счетъ этого рода связи. Такимъ образомъ центрическая бензольная формула можетъ не только объяснить изомерно бензольныхъ производныхъ, но она учитываетъ также ихъ особенный ароматический характеръ.

Хотя ата формула во чно ихъ отношениях: даеть представление о свойствахъ ароматических с сединеной, все же она, какъ и многочислениим предложеноми до сихт поръ формулы бе лота че совеймь удовнетворительна. Если представить для центрической формулы ра положе не углеродныхъ атомовъ въ пространствъ, то мы придемъ къ фиг 75, которая во го пред тавъетъ тісное расположение углеродныхъ

атомовъ а гемъ самым: 11 леть очевинымъ и прочность бег дольнаго кольна. Противь эгой простран твенной формуль можно одзакс во завить что именноваго

тесное расположение мета- и параволородныхъ атомовъ, точно такъ же какъ и стоящихъ въ ортоположенін, полжно бы ділать возпожнымъ одно-Rockey Hose 397 Utilities half Training Part of as Property или пвуктомной группой, чего до сихъ поръ не предоргана Затами ти пом представарамна в сихъ поръ не удалось еще найти удовлетворятельпаго объяснения того, что производныя бензода съ ром с теорикаконами группами амі, ест андат ся въ двухъ видонамъненняхъ. Точно такъ же про. constitution of the strength of the state of конденсированныхъ углеводородовъ, ностроенныя на основанів этой форкулы, оказываются очень на гов Гроктинами. Этих у вогражения перечи сабате



Фиг. 75.

Пространственное изображеніе формулы бенвола по Байеру.

mporners upsourean ton dormy he hear in but in, year assention as a poстранство фил 77. Она считавлен приви, и и и почен е підаго гиза літть и ве Guila Guioctae e la mount Gia portien den ne mon malentante 183 Ban diste Bo pa-ACHIN BENEFERIALS, SIO ST GOT TOPE OF THE OFT STORES OF THE STORES HAROBEL TAKE GARE BY WITHOUT IT IS TOXY V. 10,001 140 ALONES свичаны протон влак, при просокь де биой во-вторых, сто въ форму 11 уще твусть три двойдахъ связи тига какъ бевто в опершенно не ниветь зарактера ледальдентаго ости сия Ділались польтки осласить ти артументы с фроминия образомъ первое - депущемим в веткаго перемище, ввойной связи. Тиле изслітоваль вещества съ двучи ра потовенными ридом в двойными вязнин (134) и нашель, что такая си тема имбеть свойства игреходить, при присоединении двухь од скатентинув атомовь, нь опу тволизь связь, ра отсленияю госредии;

Фиг. 76. Формула бензола o Keryae.

 $\text{CH} = \text{CH} \qquad \text{H} \qquad \text{CH} \qquad \text{CH}$ Чтобы объясиить это, Т и в с допускаль, что при двойной свяли насыщено

Фис. 77. HOST SUITE ROS изображение. do 78 borney a Тиле.

бо нымъ и нап отивъ съвеји ем о насминаето, у атоговъ 2 и 3 г. и пулкти смадиніи показывають "парціальное сродство»:

Men v atominus 2 of 7 of privil 2 of 18 of

## Номенилатура и изомерія производныхъ бензола

274 Изомерьзы двузамыценамя проязвудных раззичаются жакъ сосдвиены орго-, мета- я пара— яли чистенно обо пачлются мъста присоединенныхъ труппъ дафрами отъ 1 до 6



1 ° 2 — 1 , 6 обозначаеть эрто-, 1 - 3 — 1 : 5 мета- и 1 , 4 и араположеніе.

Сходство или несходство объихъ введенныхъ группъ не увияетъ инста изомершихъ соединений. При трехъ введенныхъ группахъ чисто изомеровъ мънделен, смотря не тому, одинаковы эти группы или иътъ. Въ первомъ елу дав полу даются три изомера



Сели одна введенных группа отдичается от двухъ другихъ, то чисто изомеровъ больше, такъ какъ въ первомъ производномъ (гдъ группы иедь рядь) (X,Y,X=1:2:3) изомерно съ (X,Y,Y=1:2:3) и въ жеимметрачномъ производномъ такък могуть быть изомеры, смотря по тому, стоять за неодинаковыя группы въ положения 1,3 или 4. Легьо вывести число возможныхъ изомеровъ при разпости встал трехъ въеденныхъ группъ. При четырехъ одинаковыхъ введенныхъ группъ. При четырехъ одинаковыхъ введенныхъ группъ. Ст. с. гри двухъ (т. с. гри), такъ какъ

въ такомъ случат два оставшихся водородныхъ атома могутъ располагаться другь къ другу въ положенияхъ орто-, мета- и пара-. Интателю предоставляется самому вывести количество изомеровъ возможныхъ въ другихъ случаяхъ.

На из съ бензольным остатком связить предклынай или какон пибудь долон радикать, какъ въ СН «СП, или СД, «СП, «СП, «СП и з. д., го говорять о боковой цѣни. Самь бензольный остатокь называется ядромъ. Если въ ядро уже введена какая-нибудь группа, то при дазыванием в висдени повой группы необходимо опредълять положение послъдиси по отпошенно къ первой, что называется кратко опредълентемъ мѣста. Казъ это производитея, будетъ указано ниже (361—365).

## Харантерныя свойства ароматическихъ соединеній: синтезъ изъ тѣлъ жирнаго ряда.

- 275. Насыщенные углеводороды мириато ряда не поддаются дъйствио концентрировациых азолнон и сървон вледоть, а очень трудно реагирують съ окислителями, ихъ галондныя соединень очень легко вступають въ реакция. Во веруъ этихъ отношенияхъ ароматические углеводороды отличаются отъ алифатическихъ.
- 1. Концентрированная азотная кислота очень легко реагируеть съ ними, образуя интрогруппу:

$$C_6H_{5} \cdot \underbrace{H+H0\ NO_2 = C_8H_5NO_2 + H_2O}_{\text{питробенной Ть}}$$

Продуктъ этой реакцій должень быть названь интропросіяю цымъ (74), такъ какь онь можеть быть возстановлень вы амидосоединене

2. При обработь в концентрировананов сврион кислотом ароматически соединения диоть суль рок и столы

Съра сульфогрупны связата съ угтероднымъ атомомъ бензольнаго ядра, такъ какъ сульфобензоловая вислота получается также окистемемъ тюфелола С.И., 8.И.

$$C_6H_5$$
-SH  $\Rightarrow$   $C_6C_5$ -SO<sub>3</sub>H.

3. Ароматические уклеводороды съ боковыми цвивми легко описляютея въ кислоты, при чемъ обывлювенно отпадаетъ вся боковая цьпь за исключениемъ непосредственно связапилко съ и фомъ углероднаго атома, который переходить въ карбоксилъ.

- 4. Вългор и бромбензотъ на юнды такъ прочно связаны съ фениломъ (т. е. групцой (д.Н.), что эти соединения почти совскуъ несаособны къ реакциять двоиного замъщения съ азкотолитами, солими и г.д.),
- 276. Пав'єтны различныя образовання ароматичестих коездіненій изъ алифатических за изаобороть, о чем трокоридов в в годділ ко на дроаром, дических в соездиеннях в п. 368. 373. Можно привести из колько примірова:
- При пропускания наровы лету нады жарныхы за представлениям докрасна трубки народу съ долими осдовенляни получаются и ароматирскых. Особевно летко при этихы услових под бень нь преврыщается алетилены Изобороды нары бензола при произслани черезыраскаленным трубки (алот) адегилень. Обф резыци всладствее от о идуть но полно.
- 2 Ацетоть прв двистии «брюй вистоты переходить въ ментиленъ (триметилбензодъ 1,3,5,):

Точно такъ же и дъхве ветокы анътогращамъ образемъ вененену ются въ ароматические углеводороды.

#### Ароматическіе углеводороды съ предъльными боковыми цъпями.

## Фабрикація свътильнаго газа и ея побочные продукты: каменноугольная смола.

277. Сырымъ матерыт мъ две потучени вромитическихъ угтсводо роденъ служить каме и в оутстъп ав сможа. Онт недумется, какъпобочный продуктъ, при добывани святильниго такъ на тазонахъ заводахъ.

Такъ какъ при производствъ святи плаго гда подузаются еще другия важныя исходныя вещества для техническато подучения орговическихы преизратовъ, то о исмъ пулко сказать изьогодые словъ

Пеходивить матеріатомы служить плиенный уготь обы подрівнетеч вы шамотных обальных) реторгахь постепенню все ситыцье подысопець до крыснаго клітени, при чемь відходы гліовть и нарова, изы реторіь, про изводятем посредствомы экспальтора. Взі реторгахы на виді, перцаго оставка ослотем к обось, который употребляется на виді, теплива и зыметалаургическихъ процессахъ.

Дестил ытъ состовть изъ трехъ главных в частей, отдъляемых в друга отъ друга посредствомъ особыхъ аппаратовъ Части эти: 1) газы ссвътильный газът: 2) газовая вода, которая содержить аммиакъ и други основныя вещества (пиридиновыя основания) 3) смола.

Смоля представляеть густую черную светь сствіе плавающихь вы ней частичесь угля) жидкость съ свособразнымъ запахомъ, представляющую собою очень сложимо смбсь: она содержить индиферентныя, кислыя и основным вещества. Первыми заляются главнымь образомъ углево (ороды; между ними преобладають аромати еския соединения. Въ сметь содержатся 5 −10°, пафталина и 1 1°, беззола → толусла

Път кистыхъ составныхъ частей смеды преобладающее мфето прина длежитъ карболовой кистетъ. Основныхъ веществъ содержится тодъко незначительное количество.

Раздыение составныхъ частей смоты въ техникъ пров водится отчасти хамаческимъ путемъ, отчасти переговкой с'мота спачала подвертается простой переговкъ. Бо энгы часть смоты не перегоняета бозь
раздъжения и остается въ видъ твердой черкой массы въ перегоняемъ апнараты; это нев в. Дестизлять обрабатывается свачаля щелокомъ (для
удаления карболовой кислоты), а затъмъ кислотой (для удаления основныхъ вещества) О затокъ перегоняется при этомъ получають объкно
венно лъдующия фракци

- 1 легкое масло, переходящее до 1700:
- 2. карболовое масто, перегоняющеест между 170 -230;
- З тяжелое ин креозотное масло, чежи 230 270 г
- 4 антраценовое масто, переходящо выше 270.

Легкое масто сотержить бенкоть и его томологи. Они могуть быть раздалены фракціонной перстонком. Вы этомы легкомы масть содержится только ограниченное чисто томологовы, бренмулюственно толу оль (метилбенноль) и кул то съ стиметилбенноль)

## Способы образования ароматическихъ углеводородовъ.

278—1) Святел Флагита дънствують истримъ на емьсь бромбензола (или вообще бромированнато въ ядръ углеводорода) и тодистато или оромистато производнато предъльзато углеводорода

$$\begin{array}{ccc} (H \text{ Br} + J) \text{ H} & \rightarrow \text{CH} \text{ CH} \\ + N_d \text{ N}_d & \rightarrow & \text{CH} \text{ CH} \end{array}$$

Реакция аналогична упомянутов въ жирномъ ряду реакция Вуреца (31).

- $C_{\mathbf{a}}H_{\mathbf{b}}$  ( A ) выстранення  $C_{\mathbf{a}}H_{\mathbf{b}}$  ( A) выстранення  $C_{\mathbf{a}}H_{\mathbf{b}}$  (A) выстране
- 2) Свитезъ Фриделя и Крафтоа, который является характернымъ для ароматическато ряда, основань ва восоразномъ дъйстви хлор-

наго алюминия спотучение см., Неорг \им.", п. 285). Если прибавить постітиято къ смъси ароматическаго углеводорода и хлоропроизводнаго предължнаго углеводорода то выдъляется утороводорода и получается алкилированное въ ядръ соединеніе:

$$C_6H_5H + CICH_3 = HCI + C_6H_5 \cdot CH_3$$

Стъдовательно хасрным а помыти дъйствуеть здъсь повицимому контактно.

Ревиди объеговое о ло оставление с в до сф чиденля стоя вально ов туть а заприява, са иду в чо чистье запрои в стоя и перегольной перегольной в вышье товотого кат рыс стакть сать отстае за фрастичение перегольной

- $\beta_{s}$  full plane of no 1,000 (s.u.) 83 о остановии наблюдей а раваумиене втуплять вы реакцых совет ролен При обработых, ащ т и за  $C_{a}H_{s}$  (  $H_{s}$  хаорими слива и длужено совет обраны высты ( $_{s}H_{a}$ , а сы тругой вси тыв  $C_{a}H_{s}$  ( $H_{s}$ ), вначить и бы произвины перемящене анкизывых рушть одного соведорых вы другой B вароматиче кихых теводор ихысь и ко жими обсидии убъекти и можно при помоги в нице, при ован ий Прий вислоты.
- 3) Аналогично насыщенным углеводородамъ и ароматическіе могуть быть получены при перететьт, кальцевыхъ солей ароматическихъ кислоть съ натристой известью;

4) Бензоль и его гомологи могуть быть возстановлены ись соотвідствующихь судьфовислога награваніемь съ сърной или созиной вислогами это отщенление сульфогруппы можеть быть произведено пропусканіемь перегратаго пара:

$$C \to C \to S \oplus H \to H \oplus H \to C_1 \to C \to H_2 \oplus C \to$$

are assered tokerty area evaluations from the contributed of the list force as each of the second that is a color as each of the second that is a color as each of the color and each of the color as each of the color as

Гактакк арока писсте устанодороды имують нег изакляся свособлост, в кобрат на так устароки отк то тере стособу можеть Съст также запит от заде отдужения имъ другъ отъ друга (279).

5) Награзашемь спирта ароматическаго углеводорода и хлористаго плика до 270 - 300. Постадина дъяствуеть при этомъ какъ водоотнимающее средство;

$$C_nH_1H_2 + HO \cdot C_nH_1 = C_nH_2\cdot C_nH_n + H_2O_n$$

#### Физическія свойства.

279. Ароматическіе углеводороды съ предатьными боковыми цанями представляють собою при обыковенной температура по большей части безцватным жидкости съ сильнымъ дучепредомленіемъ и свособразнымъ запахомъ. Съ водой они не смъщиваются, а только съ кръпкимъ съпртомъ. Ниже приведены изкоторыя изъ ихъ физическихъ свойствь;

Названте	Фо, из а	Точы	S of terminals of the state of
Beland i	· H.	40.1	+874 (Ju")
Tozyata.	€H, CH.	110	0.863 10 )
т-Кенаоав		139°	0,881 (0°)
Me diff cits	CH CH, 135	164	0.565 113
1 Hattle Dati	CH, CH,	1.36	0.886 (0)
Har hounter sor a frame P	C.H. CH CH	1.51	0.566 (16)
р Мети и правиленами димо .	CH CH CH )	175"	0.856 (20%

#### Отдъльные члены.

280 Бензоль С. Н быль открыта Фарадеемъ вы 1825 году въ жидкости, полученион съкатемъ свъдильнаго зака онь илавится при  $\frac{1}{3}$  5,4°.

В годе обрасов се двогодо и боле стогодо в годо в правирах очени може образов. От так дверествения превидения превидения

Кендоль диметнибенолы встрывается выпредывомеряхы метаксилогь составляеть глиную составляю часть сто (8) гольсилога, не дучаемые иль каменомуюдый смолы

The first we were consistent tours with the following the control of the control

Ц в м о л ъ или р-метили зопроин ю́ен одъ С  $\mathbb{R}_{\mathrm{CH}} = \frac{\mathrm{CH} \cdot \mathrm{CH} \cdot \mathrm{I}_2}{4}$  , стоитъ въ

ближомъ родствъ съ терпентми С<sub>т.</sub> Н. и клифорой С. И <sub>с</sub>О, изъ которыхъ онъ можелъ быть получень различнымъ способомъ. Онь нахолитея также нь явкоторыхъ эфирныхъмастахъ, напр. тман вомъ тямла и овомъ, явкалинтовомъ и т. д.

# Однозамъщенныя производныя ароматическихъ углеводородовъ. 1. Моносульфонислоты.

281 Ислучение этихъ гостинет й было уде опи впо въ п. 275, они подучаются ділетвіемъ копцентриревлиноз сірпей кистоты на аромати ческие состинения дістко раств римпл въ водь барговыя и кальщевыя соди су парокведоть діз апоть зозмодальную отділение ихъ отк иллишией стриов кислоты, что производитея тамъ же самымъ способомъ какъ и отділение этигострион каслоды сть сърной (60). Другом способъ состоить въ томы, что къ концентрированному раствора субен сіргон кислоты и сульфокислоты прибавлявать до насыщензи поваренией соди, при чемъ въдъляется въ вида осадка нагривая содь судьфокислоты растворениемъ въдыватемъ количества минеральной кислоты и взбалтываниемъ съ эфиромъ получается свободнуя судъфокислота.

Свободный сутьфскислоты представляють собой бездильни кристатлическая траз, вы большинству случаень тигроскопический и очень легко растноримый вы водь. Каклуже бы о упоминуто вы и 278,4, изы нихы при обрабству перегратимы воданыму парому или содиной кислотой ири изоског температуру, лоду аются ароматические углеводороды

Соди судафовистоть по бодешей части хорошо кристал измосся в могуть служить для очистки.

При обработь: PC1 иль шихь получаются хлорангидриды сульфовислоть:

$$C_0H_5 \cdot SO_2OH \rightarrow C_0H_5 \cdot SO_2C1$$
.

По отвошение къ холодиси водь эти сульфохлорантидриды очень устойчины: только чрезвычайно медление образують они съ водою опять сульфокислоты. При обработкъ хлорангидридовъ углекислымъ аммонюмъ получаются сульфамиды:

$$C_6H_6 \cdot SO_9CI \rightarrow C_6H_8 \cdot SO_9NH_2$$
.

Послъдніе представляють собою хорошо кристаллизующими соединенія, которыя опредъленіемъ ихъ точки плавленія оказывають часто хорошія услуги для опредъленія ароматическихъ углеводородовъ. Вслъдствіе сильно отрицательнаго характера группы С<sub>о</sub>Н<sub>5</sub>·SO<sub>2</sub> водородные атомы группы NH<sub>2</sub> способны замізщаться металломъ. Вельдствю этого сульфамиды растворимы въ щелочахъ.

При далььблиемъ возстановлении сульфокислоть получаются тто фепольг СП •811, которые обислениемъ могуть быть снова переведены въ сульфомилоты

#### II. Одногалоидныя производныя.

282. Вслідствие равнозначвости сравноції востії во середніх в ато моль бензола цензвістно язомершіх в монога і вдных в сто проц'яю динув. Но изв толуола СДІ, СН, можьо проц'явсти орго», мета-и парагующе вобосозні ціли в толуола СДІ, СН, можьо проц'явсти орго», мета-и парагующе вобосозні ціли в толуола СДІ, СН, можьо проц'явсти проц'я даловід в добії в добії в добії в вобого рода съ вобородными атомами яді а, то между та топі і фроп в зднами яв которых і стой д вхо дита въ бозовую зінь, и талон д проп'являні, і діть под дінах хо дита въ ядрі дотьша существовать развица что подтверьдается и опытомь. Если мы д'яземотрим в снача із мозох юрбен в дь, то узатиму, что атомъ хлора ето вті яземен стещени трудно всімпасть въ резьщи у юргоняють можно нагріявать з ідками щелочами съ супьфія дрягом в ка ия, съ ц анястымъ калемь аммільомъ в т. дін талон ды всіже не всімпасть яв резвидю. Это прэнсходить то пью при ссібенно энергичномь воздійствін, изпр. при дійствін метилала награж при 220°.

По встмъ върожимъ заловдъ всладетве его связа въ ядръ обладаетъ здъсь совершенно другими функциями, чъмъ въ цени заловдопроизводиахъ жирнаго ряда.

Одитель и накональ студень, то продаганть замещене, пред тавалетт обок салтель Филтанта. Замечательно что жагыл дайствлегт га брамбен оза выебранен растворы такы деродамы да готом топривают или пред Гавалительного родо стоя 2. Вы растворы толучается обост или сайдам, В сы помещью когора о учистей преспинае пирты в группом СпИв точно такимы же образомы. 1111 какы и вы жирномы ряду.

Вы рымой противодоложности съ только что описиными фактами находится свойства соединения С.И.С., которыя получаются кри пропускания утора их киниции телуоль. Удорь чтого соединены, получивныго извание ул с р и стал о бел з и на реалируеть съ здании прелочами, аммыкомы, фанистымы калемы и солям серебра такъ желегью, какъ галонды галондо-производныхъ жирнаго ряда. Дъйствительно, онъ содержится здась не въ ядръ, а въ боковой цани. Хлористый бензилъ имъсть формулу С.И.-С.И.С., такъ какъ если его подверниуть обисленно, то получается не содержащая улора кислота, бе и зой и а я. С.И.-С.ООН. Формула С.И.С.И.С. показываеть, почему галондъ обладаеть здась точно такой же функцей, какъ въ тъла жирнато ряда, это тъле можно представлять себа, какъ улористый метилъ, въ которомь 1 агомъ водорода замащенъ фениломы; т. е. оно дъйствительно представляеть собою жирное тъло. Оба рода галондопроизвод-

ныхъ существенно различаются другъ отъ друга по своямъ видпиямъ сьойствамъ. Соединения съ галовдомъ въ ядръ обладають съдбамъ приятнымъ запахомъ, тогда вакъ замъщенныя въ боковой цъпя по большей части имбютъ ръзкий, разгражающин запахъ

Что сказано здѣсь о галомдопроизводных), а именно что изомеры отличаются другь отъ друга, смотря по тому замѣщена як они въ ядр‡ или въ боковой цѣни, приложимо ко всѣмъ вообще производным ароматических ут теводоредовъ Въ первомъ случа в производных об, адають особетныму характеромъ, а во второмъ общими свояствами сосдянений жириато ряда

Способы образованія. Отдъльные члены.

- 283 Хюръ и бромъ можно ввести прамо въ дромати гесли углеводоредт, юдь дъйствуетъ только въ присутствии овис ште в солдоватая вислоза для удаления получаю нагоси НЈ) по все же это замъщен е производител по большен части окольнымъ путемъ (313, 4). Вендетъ по галондъ въ ядро, или въ бок вую цъль, зависитъ главстиъ обраломъ отъ условий, при которыуъ дъйствуютъ улоръ яли бромъ. Облоятельства эти служици:
- 1. Тем дература. При ботће на вой температурћ га юндъ входитъ въ ядро, при вы окон въ боковую цъпь Темп дъй твовать, напр. хлоромь при обыковесьной температурћ на тотуоть, то прежде всего получается въ присутствии вещества, переносищаго галондъ (Fe(L)) орто- и парах дој толу е тъ Тели же хлорънан бром въести въ киници тогуоль (110), то обра устем почти исключительно у тури стъги (или броми и стъги) бей зиль (СП ( $\Pi_2$ С), СП ( $\Pi_3$ Вг).
- 2 Присутствие передатчиковъ галопдовъ, напр Altiили Feth они дъязвують тапъ что в при высов й температурь уюрь входить только въ ядро.
- З Соляечения святи. Есы углевнороди вибств сы глюндомы поличеную длистью прямого солисчило свята, то у оры или бромы при обыкновенной температуры важе дри 0°, входять исключий плю вы со-ковую дли эти бензоны, илир, не вступаеть вы резыцю съ бромомы от темпотв спри низы и температуры отда какы ил прямомы стиве шомы свять быстро по лучетев С. И СИЗг-СИ

Могохорбот (- 11 C) простава, это сою безана во лидо т ын то ую безарам с вароте в запоте в тем 1.2° и менецуя у 1 с ою в в то 1 100 ю, да 10° Монобром с варот в тем поте оре 17° ус. в то 1 494 гр. 20° Монобром с варот в 188°; уд. таст 1,801 при 0°.

X год истый бенан го  $C_{\rm g}\Pi_{\rm g}$ -СИ/С) представа от семей ещиго мыдкость когорая, о осемь ири на 1 ма и репределен рыг и ал сул о в то исть при 17% и обладаеть при 15° уд вы мы 1113  $E_{\rm g}$  го депри  $E_{\rm g}$  и обладаеть при 15° уд вы мы 1113  $E_{\rm g}$  го депри  $E_{\rm g}$  и от и ал али и и гымь капейь, то получается полнетый  $e_{\rm g}$  и и го в годии  $E_{\rm g}$  али  $E_{\rm g}$  разга, ается при кипичены и обладаеть чевы ючимо разких в изсивыющим схевы ванакомъ.

Іодбензотъ и другия сосдинен я сотержащия годъ въ ягр1, обладают свойглам в присоединять два атома слора и образовать хлорогодистыя произвосны ти та  $C_0N_8 J Cl_3$ , изъ которых в при настанвании съ Бричии щелочами по учактен ист тим эмофрими тъда, налываемыя годогосое и и свитя и Подогосе и сво этр, имферь составъ  $C_6 H_8 J O$ . Годовосоединения при нагривантя в также при окижения уторского известью переволятся вы годогося и и с втя:

То гобей годов представляеть собой кристалдическое толо в нарываеть при нагръванія,

Легкій перехоть стихі толі обратно въ полбензол, товоріть ва нашелри несленную труктуру Годозобе полу, вапру, можно перевес и въ подбензоль добритель подсеналь годинал о кали. Гудобеноть переводится въ подбеналь годосналь годосналь годосналь при чемъ выдулител ки лородь. Е за бы ки породъ въ стяхь сапиенияхь были связа в забелзол вымі ядромь, то такой легкій переході въ подбенволь бы немыслямъ.

#### III. Одноатомиые фенолы и ароматическів спирты.

284. Въ гидроксильныхъ соединенияхъ ароматическихъ углеводоройоволоб ав или доде дв аглелоодит ил вэтидольн умот он ветому двод цыні, мы снова встрьчаемь ті же характерныя различія, которыя были увазаны въ н. 282 для галондопроизводныхъ. Такъ, напр., въ февод 1-С.Н.ОИ, гидроксиль которато находится въ ядръ, ясно выступають функціп этой группы, тогда какъ у соединений въродьбен зи до вато спярта. С Н. С.Н.О.Н., сструктура которато дается окаслениемъ его въ бензойную кислоту), мы главнымъ образомь встричаемся съ свойствами жирныхъ тъть Феноть и въкоторые извето гомодогова зърезолъ и т. д.) илходигоя въ ваменностолькой смодъ, при фракцовной нерегонкъ которой они собираются въ карболовемь и креозотномъ мастахъ. Изъ этихъ истоновъ их в получають в оалтывай смъсть факоми честолами, когорыя растворяють феноды, тогда какъ увлеводороды остаются исрастворенными этть аматы и изокон, понда кэтокалдык ыгонеф аверонама алынчым адовадо алима воднотядь в синовым франции в тонговым вотенья до вообще болуваются трозацима количества поступающаго въ предажу фенола.

Фенода в его домодоти метуть быть изгучены следующими способами:

- Плавлениемъ сотей сутьфокистотт съ ‡ длими ще голами с Н +80 k → 2k0h = с Н 0k + k<sub>2</sub>80 + H,0
- Анить и лами отметов вта на фонтическе ама вы разми и полнин образование старовь живьато разд 72 во тога загы выполнин образование старов выполнина старов образование старов и полнина выполнина выполнина выполнин выпол

3. Феноль образуется при цъйстви кислорода на бензолъ въ присутстви хлориаго алюминія.

#### Свойства. Отдъльные члены.

285. Фенолы могуть быть до изкоторой степени сравниваемы съ третичными спиртами такъ какъ и въ нихъ гидроксильная группа связана съ углеводороднымъ атомомъ, который въ свою очередь науодится ьть связи съ тремя другими, только въ фенолахть одна изъ этихъ связей особеннаго рода (273). Поэтому они не могуть быть окислены въ альдегигды, кетоны или кислоты съ равнымъ числомъ атомовъ утлереда въ частицъ, какъ и третичные сипрты Дъйствительно, у феноловъ мы находимъ большую часть спиртовыхъ функцій жирикто ряда: такь папр, ови способил образовывать эфиры при дійстви предільнаго галондиаго производнаго на ихъ чатріевыя соединенія Загімь они дають сложные эфиры, напр., съ хлэристымъ ацетитомъ уксусный эфиръ; двйствиемъ РСТ группа ОН, хотя и не такъ гладко, какъ въ жирномъ ряду, можетъ быть замънена СТ Кремъ этихъ спиртовыхъ функцій, фенолы обдадаютъ еще особенными свойствами, которыя обусловляваются ихъ ботье силь нымъ кислотнымъ характеромъ. Мы видѣли, что щои выдълении феноловъ стиоть иди ставробори стилься ста котомероваться ино вглам отверсобраз сти получаются феноляты, вапр. С.Н. ONa Сиирты жирнаго ряда облада-ЮТЬ «ТИМИ свойствами не въ такой степени: тѣ, которые нерастворимы въ водъ, нерастворимы также и въ бдинуъ щеточаут и дають альоговинально видо пть нивет вта видинеров на объебо нап озыкот ытви кистот выя свойства феколовы могуть обусловдиваться только фецильной Пруший саподов стельно, она импера болье сильный атрицительный карактерь чьмь предъявный радикаль, Промь горо феноль, на в матриванындев али пистотяя имыбыто озагот котонавыско, точо он имко эым растворь голько слабо праводить электрический токъ в феволяты разлагаются уже углекислотой.

Зкачить (вистие феннизной группы на своиства гидровенда очешь ясно наобородь (вистие огазываемое гидровенд пси группой на бензульное ядро во менье ведико. Остазывае ведородине алумы сто замыща ются телеры гораз (о дерес. Тогда какъ бензуль реалируеть съ бромоми при обыкновенией температуръ голько очето меди игу фенодъ въ вод помъ растворъ готчась же дасть съ бромной водой осадекъ триброменом фенола реакца, проградощая такъ полно, что она можеть служить для выпичественнаго опредътели фенола. Тогда какъ для превращения бензода въ нигробензять приходится пользоваться концентрированной изодной кислотой, фенуль уже при обработкъ разбавлениой азотней кислотой дастъ и и рефенолъ. Окислители такъс дегче дъйствують на

фено па. чъмъ на ароматическіе углеводороды. Характернымъ для фенола является появленіе фюлетоваго окращивання при прибавленіи къ его водному раствору хлорнаго желіза.

Перегонкой надъ цинковой пылью фенолы возстановляются въ соотивтствующіе углеводороды.

286 Феноль, обыкновенно называемый карболовой кислогой, представляеть собой безцвётную кристаллическую массу состоящую изь длиниыхъ исль Онъ планитея при 39.6°, кипить при 181° и обладаеть характернымъ запахомъ. Благодаря скоимъ антисептическимъ свойствамъ онъ раньше прамёнялся въ хирурги, но со времени введечія асентики быль вытёснень крезолами и сулемой (Hg(T<sub>1</sub>), Феноль растворяется при 16° въ 15-ти частяхъ воды и наобороть можеть самъ растворять воду Встёдствіе малаго молеку ырнаго вёса воды и сильнаго мотеку ырнаго поняженя точки замеркан,я фенола (−75) достаточно иёсколько воды, чтобы держать его въ жядкомъ состоящи при обыкновенной температурѣ, такъ какъ изъ уравненія АМ ≈75, въ которомъ М представляєть собой молеку ырный віать воды (−15), слёдуетъ что А, т. с поняжене точки замерзанія, въ присутствін 1°/, воды достигаетъ уже 4.2°.

Індрокентолуолы (Н<sub>3</sub>-С Н<sub>4</sub>-ОН носять название к ресотовъ. Они сотержатея въ каменноугольной смоть, но по большей части приготовляются изъ соотвътствующих амидосоединений или сульфокислоть. При окислени ни разлагаются нацьло но если водородный атомъ гидрокентьной группы замыслать предъцяным углеводородомы или ацетиломъ, то ови, какъ и самы голуоты, могуть оки вивем вы соотвътствующия кистоты Съ бромной подой крезолы реагируют, какъ фенеть О паракрезоль СП — ОН нудаю съде замынны, что овы содержится въ продуктахъ гијенія бълковыхъ веществъ.

Т в м о т в, примъняющием, какъ антисептическое сродство для полоскания рта, а также для ооез зараживаногранъ, представляеть собою оксицимодъ:

То моче остерной и стойной не раза то объя ода назавление часто вы менод объя на предоста при отнет и высовые на поста при инет и высовые на поста съ набать съ интененностью этого процесса.

## Ароматическіе спирты.

287 Какъ визь этого рода соединеной можно описать белзиловый спиртъ ( Н - ( Н.О.Н., который обладаеть почти всфии свойствами предъльнаго спирта. Его получають дъйствиемь уксуснокислаго калія на

хлористый бензиль в послѣдующимъ обмыливаниемъ полученнаго уксуснокислаго производнаго. Онъ легко реагируеть съ РСЪ, снова образуя удористый бензилъ, онъ образуеть эфиры, простые и сложные, окисляется, какъ первичный спиртъ, въ соотвътствующий альдегидъ, бензальдегидъ, а при дальнъйшемъ окислени—въ бензойную кислоту. Отъ предъльныхъ спиртовъ онъ отличается только своимъ отнощенемъ къ сърпой кислотъ, подъ дъйствиемъ которой онъ осмоляется, тогда какъ изъ ануъ получаются эфиры или олефины. Свойствъ фенола бензиловый спиртъ не проявляетъ, онъ не растворимъ въ ъдкиуъ щелочауъ и съ удорнымъ желъзомъ не даетъ удрактернаго окранивания феноловъ.

Бензиловый спирть представляеть собой труднорастворимую вы водъ жидкость, кипить при 206 и обладаеть слабымъ запахомъ.

Тто феноль  $C_nH_{\sigma}$ -SH сточка кипфиня 1725° можно получить напръваніемъ фенола съ пяти Трин лыкъ фосфоромъ  $P_{\sigma}S_{\sigma}$  или ноастановлениемъ сульфобензоловой кислоты которан для стой ифин должна быть съвчала переведена въ ся хлорангидридъ.

("Бринстыя соедиления апалогичныя описавнымы вы лигном рязу .67), какъ тюмины, сульфоны сульфоновыя кислоты и г г. извъстны закже и въвроивтическомъ ряду.

#### Зфиры.

288 Изъ нихъ можно различать смѣнванные жирноароматические эфиры, какъ С<sub>в</sub>И •О•СИ , анизодъ, и чистоароматические эфиры, какъ С И<sub>х</sub>•О•С<sub>в</sub>И<sub>∗</sub>, фениловый эфиръ. О получени первыхъ одпажды уже упоминалось: дъйствие дредъльныхъ галондопроизводныхъ на феноляты:

$$C_1H_2O_2N_3 + J_1C_1H_2 + C_1H_2O_2C_1H_2 + N_3J_2$$

Чистопроматическ е эфиры вслідствие большой инергности зальница, завлюченнаго въ беньольному, ядрі, не могуту быль получены этимъ способомъ (283).

Фениловый эфирь колучають вагрѣвашемь фенила съ водостимающимь средствомъ какъ утористый цинкъ или улюрный алюмитй

эфоры представляють собею устоячивыя теля, похожия по своимъ своиствамь на чисто алиф стичестье эфиры Съ другой сторовы оди часто реагирують совершение такт же ъмъв ароматические устовороды. Если ихъ нагръвать съ тадов доводер двыми кислотами до высокои температуры то образуются феноль и предъльное галондопроизведное

$$C_0H_0OCH_0+HJ=C_0H_0OH+CH_0J$$
.

Чистоароматическіе эфиры какы фениловай эфиры, не подвергаются дівбетвио лодоводорода даже при 2 воз

Анизолъ С,Н.•О•СН,—жидкость, кипящая при 155°, фенетолъ С.Н.•О•С,Н, тоже жидкость, кипить при 172°; оба обладають своеобразнымъ запахомъ.

#### Нитропроизводныя.

289. Одно изъ характерных в отличий ароматических в соединений отв алифатических в состоить, какть было уже упомянуто (275), въ томъ, что ароматическия тъла, концентрированной азотной кислотой непосредственно и гладко превращаются въ соотвътствующи интросоединения. Възтомъ и состоить единственный способъ получения арэматических в интропроизводныхъ.

Для этой цвли интрирусмое ве цество вмосять обыкловению въ смѣсь концентрированияхъ сърной и азотной кислоть; при интрировании получается вода;

которыя разбавляеть азотную кислоту и тамъ ослабляеть ся дайствіс Въ присутствии же сърной кислоты выдаляющаяся вода не вредить. Обыкновенно употребляють дымящую я азотную кислоту (уд. въст. 1,52). Введене нитрогрупить происходить тамъ легче, чамъ больше предъльныхъ бововыхъ цапей имають бензольное ядро.

290 Мононитропров водных представляють собою очень устойчивых тала, нерегоняющием безь раз юженя, ихы нитрогрупца присоединена очень прочно. Вы ароматических в интро остиненнях в изть водородовь, способных в захыдаться метал южь, какь это мы видьли у первичных и вторячных в интросоединени жарыаго ряда это зависить отъ того, что интросоединения ароматическаго ряда представлиоть собою третичныя интропровыводных габь что у гого атомы ут переда, кь которому врисоединена интропрупца изть ин одного свободилю водороднаго атома такъ что обсутствуеть основное условие возможняети атого камыценя (76). При возстаномении ин росоединении и дучаются амины З дась, въ противоположность ингросоединения жарнаго ряда, возстановление легко можно превести такимы образомы что можеть быть получень нь свободного видь промежутечный продукты (299)

Можнипрососдыендя обыдновению окранены въ слабый желтый цвы ь, он с обладають прогимую запах эмь, по большен части жиды, тилеле изды, почти вера заорымы кь аей и берегиняются съ сл. парами.

Писробсько, в примается во больных количествахь на фабравах аявлиловых красокълитрировалемь бензога смысью азогной и сырпоп вислоть По окончании реакцыя азавающий сверху питрореваеть отдылется отъ сырвой кислоты, содержащей еде вебольшия количества

азотной кислоты, промывается водой и въ цъляхъ очищения, особенно для отдъления дипитробензола, перегоняется съ водянымъ паромъ.

Нитробензодъ представляеть собой желтоватую жидкость, обладакицую запахомъ, похожимъ на запахъ горькаго миндаля, всл'я ствие чего употребляется въ парфюмерти Точка кип'яни его лежитъ у 2083, гочка плавления 5,5°, уд. въсъ 1,204 при 20° Въ парообразиомъ состояни онъ ядовить.

Интротолуоль При интрировании толуола получаются одновременно орго- и парасоединения вы одинаковомы приблизительно количеству, тогда какъ метасоединения получаются только слуды. Какой из двухлиервыхы изомеровы получается вы большемы количеству— зависить оты способа интрирования Паранитроголуолы С, Н, 1 мож 4 твердое туло сточка плавления 51°) и можеть быть выдушень изы жидкой смъси изомерова. Вы чистомы виды при охлаждении. Ортосоединение можеть быть получено затумы изы жидкаго остаться вымораживаниемы, при чемы остатокы предварытельно освобождается посредствомы фракціонной перегонки оты содержащагося вы немы еще парасоединения настолько чтобы постудня то было лишь изсколько 9/6-овъ.

#### Фенилнитрометанъ (псевдокислоты)

291. Фенилиптрометанъ С И<sub>з</sub>СП XO<sub>2</sub> представляеть собою ароматаческое интросоединение, интрогрупна которато находится въ боковой цъии, такъ сапъ сбединение это получется двистиемъ угристато или тодистато бензила на азотнокислое серебро:

$$C_nH_nCH(CL+AgNO) = C_nH_nCH(NO) + AgCL$$

Что зубсь получается уббетинтельно вигрососдинские видее го де види возгановления его, при чемъ получается бензиламичь.

Этогь фенилиптрометань и его замыщениля на я цра производил обладають замычательной особенностью являться вы двухь видоплуьне нихъ, которыя легьо вереходять одно вы другое. Самы фенилиптрометан жидокъ и его водный растворы не даеть реаьции съ улорнымъ дельзомы Если же (при помощи длюголята натрія) получить натраевое составоны его и снова выдышть изъ последняго при помощи кислогы свободный фенилиптрометань, то выдыляется кристаллическое вещество съ составомы фенилиптрометана, водные растворы котораго окраниваются улориым жельзомы. Черезъ изсколько часовы эти кристаллы превращаются снова въ обыкновенный жидкій фенилиптрометань. Весьма въроятие, что натривое соединение и соотвытствующая ей и е у с той ч и в а я форма имысь в структуру С, Н, СП — NO-ONa присутствие гидроксильной группы следу-

еть между прочимъ изъ того, что это нитропроизводное называемое аст интросоединениемъ, даже при инзъой температурѣ бурно реагируетъ съ изоциановымъ фенциомъ (298), тогда какъ обыкновенныя интросоединения не вступаютъ въ эту реакцио. При образования соли фенцинитрометавъ С"И СН<sub>2</sub>NO, переходитъ слъдовате цьно въ изомерную модификацию. Паоборотъ, когда его выдъляютъ и гъ натриевато соединения, то сначала получается эта новая форма (аст-форма), которая постепению превращается въ обыкновенную.

Этоть переходь очень дегко прослыть вы водныхы растворахы извитрофенилнитрометана. Именно оны бездайлены, тогда какы натріевое соедивоне сто обладаеть интенсивнымы жезтымы дві томы. Егла кы сильно окраіненному расівору этото вещества дрибавить эквивалентное козичество совньой кислоты, то жезтое окрупнивание почелаєть только медленноть то премя какы эст-соединей спереходить вы нормальное

удр. по вагране Писистрания и ветой и колем произодность ветом и полько опредъщить венепропроводность жидьости нетой и погодность жидьости нетой и погодно и по от и

Такія тыла которыя, образул соединення съ металіями, переходять въ женформу, называются по ез рок я стотам и

Кром'є упомянутых выше признаковь. для нахождения псевдокислоть изв'єтны еще сл'ядующіє: При смінівний соти псевдокислоты съ крітікой минеральной кистотой, выділяющаяся кистота переходить только медленно из пормальную модификацію. Наобороть, если последнюю сміниять съ зквивалентнымъ количеством'є щелочей, то она нейтрализуется тоже медленно. Следовательно, характернамъ явленісмъ для нескдоки ють оказывается такая "медленная нейтрализаця". Однако она не всегда уловима. У динитроэтана, назр. происходить переході свободной асі-формы въ пормальную СН<sub>3</sub>-СН(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> по реакція:

такъ быстро что уменянева электропроводности з с перегрущивровка, только едис едва молатъ быть амучеца при о

Въ закихъ стубалхъ поряжението и различноть по тругому признаку, яменно по тому, что удась севершенно не этемрофолостное или обгадающее тотьго урезъедайно слабот втегропроводаюття вогородное соединение образуеть неитральное соединение ст бувлии идеточуми. Е и кнедотт настолько слаба это ед растьорь обладаеть только очень слабой влектропроводаютью, то ем трезочным соли тольнь, сильно ти гролизироваться, и тельдетне этого ихъ растворы дольны давать сильноше ючную реакцию с...Неорг Хим " и 66). Если же этого и вта к асы при изтраекой соин дипигромгана то, конечно образующая даньую соль кистога тольно быть чкмы-то оттирыму, оть самого пыпигромгана, модые растворы котораго дають пемъральную рельцою в не обласають влегропроводногью

И в далыныших способою от вля кежтья гот тельно батт уло минута обт их в отно нен в в амм дъх. Из стецта дасла распаренная въ бен веза или какомъ- шбо зругом стева городь, моменсально зриго единеть аммакъ при емт бълга дест перастворимая амменовная сода Напротявъ, псек голи пота не присостивяеть аммака или присостиветь его дозько меденно по мъра того како она преоращается як для знячаельную кислоту.

# V. Моноамидосоединенія.

292 Амина ароматалеский ряда стдержити аметогруппу ягодры, получиются по ти восьючительно восталовленемы соотвыт вующих в ви треговличении, которое можно прогести различными образемы Амингамод по также тоту инть папрычанему, фенологи, съ двоизон сотью у веристато динка и нашатыря до 300°.

Аром гаческіе амилы представляють собом бездэдных жидкостії съ высокой точкой кипівнія пли тьердых этель за скоеобрализмы запломя. Въ противоположность аминамъ жирнаго рада которые представляють со-

бой болве сильныя основанія, чёмъ амміакъ, ароматическіе амяны представляють слабыя основанія; ихъ растворь не окраіниваеть, напр , красной лакмусовой бумажки въ синій цвіть и почти совеймъ не проводить электрическаго тока; все же они образують соди, иміжніція кислую реакцію. В пяше фенильной группы (отрацательный характерь которой мы уже измили на фенолії) на амидиую выступаеть, значить, совершенно явственно Яспіве весто видно это на ди- и трифенилуминахъ. Первый еще способень образовать соли съ сильными кислотами, которыя однако цізликомь га пролитируются вы водныхъ растворахъ, гогда какъ второй уже не со единяется съ каслотами.

В инше, оказываемое амудной группой на бен ольное ядро, аналогично влянию гидюксила постотьку, поскольку водородные атомы ядра въ
амидоспединениям, заміждаются тегче, чімь вы самомы бензолів Такть, при
обработьсь бромном водою авышна, тотчась же получается триброманилипь загімы амины и окисляются много тегче, чімы уклеводороды,

Въ первичныхъ ароматическихъ аминахъ, напр., С.И. NH, водородъ амидоприны паъже можетъ быть замъщенъ предъльнымъ радикаломъ, какт эго виблидалось въ жирномъ ряду. Это замъщение провзводятъ и здъсъ предъльнымъ газондопрензводнымъ;

Изъстны не только вториталає в третичные ароматическіе амины, но так не в четырех замыценных аммонія, напр. С Н<sub>5</sub>-У(СН<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-ОН, обладаюціе сильно основными свойствами.

Оть анилний и его томологовь провозодател или гиды. Они предеставляють собок амиды (испоть, ыт воторых) водородь амидогрупал замицесть феньципым остаскомы итпр., С.В.-ХИ-СОСП<sub>р.</sub> идстацил гдъ которым изхолис примънене из меньдиць, какт протяволих эридение средста изиксию дадь на ваисмы англифебрика. Эти анилиды получаю са уже ари кии евы какт оты за виньпомы, ицеганилиды, ишир, чолучается изгриваниемы уксу пой кистоты сь изизыномы.

Троматические тъденцы резирують ет арамлитеския выпами выдаляя воду:

Сь ароматическими в иделидами подучаются сложные продукты Первичные вроматоческе амины дають карбиламиновую реакчло и пон дайтыв длогетой кислуы переходить вы а госоединены (312).

#### Анилинъ.

293. Анилинъ въ первый разъ былъ полученъ при сухой перегонкъ индиго спортувальской индигоносииды. Ело назваще дано ему по портувальскому обозначеню. При техническомъ приготовлении интробензолъвливается въ чугунные когды съ мъщалками и туда же вводить солявую кислоту и желъзныя стружки при этомъ идетъ реакция

Замъчательно, по при этомы процессь для возглачовения гребуется гора со меньше со знои гнедоты (1 , , члеты) чъмы требуется по
уранично В гроятно это явление должно быть приньсано тому об гояте в
ству что возстановление произудитя поды дъястыемы жезбыных стружекь и воды вы присудствии улюристато жезъза. Но окончлин возглане
в тения вы колы забразывачески и липина передсперета ст в ляпымъ парожь. Анвлинг можеть также получаться и получаться и пробензова элекаризувскиму, токомъ (302)

Авились представляеть собою белгайтую жильость зе будскондую на воздух только тогда когда она совершенно чяста кажется окраини ваше обусловливается инчтожными количествами веществь, содержащих стру Точка киптина авилина 189 уд въсъ 1,024 при 16 Въ водъ анилинъ растворимъ чрезвычайно мало.

Съ формальдети ми анилинъ образдеть характерный трузно растворимый продукть конделенции, такъ называемый анги гроформальденд авизивъ СПУ СПУ соона влавлены 400 которъв можеть стужит. для опредътени формальден да и апизина (117).

Водный растворь спойознаго заявляна окращивается разовором удоркой и чести ва интелейным фионетовый цвът; Двухромовокае блу ка ин окращиваеть кастые растверы липписвых в солец въ 4 миля веняя или черный цвъть. Объ эти резгция каск в реалия на дерево (240) служать пробами на ликлицы. Чувствите пасъ остальных к реакция ст уторогов язвестью.

о-и р то ту и два ы СП -с И,-хн получаются во станог си смы соо възгатичених в антросое двения ор всое днегте жадко, нарасо навше твердое въто. Ихъ раздълоть, пользувсь различен раствориместью ихъ щавелевовислыхъ солей.

Моноамидныя производных контота называются к с я г и г и пам и Смотря по положению метита и амидогрупцы возможны шесть изомеровъ Изкоторые толупцины и кситидины имкють большое значение при фабрикации красокъ и приготовляются въ большихъ количествахъ.

#### Вторичные ажины.

294 Чистолроматическіе вторичные амины, представителемь которыхь является дифениламинь С<sub>г</sub>Н<sub>5</sub>-NH-C<sub>г</sub>H<sub>7</sub> (точка плавления 54, точка кинтыня 310°), получается при нагрывании солянокислыхь первичныхъ амяновъ съ свободными аминами:

$$C_kH_1 \times H_2HC1 + H_1 \times H_2C_kH_3 = XH_1C1 + HX(C_1H_3)_{\mathbb{R}}$$

Дофениламизом в положного кил вы мы ыей степени чуветвительным в рельгивом в и ког рк казоту ит стой иблиза чытусмое вещество сырастворимы дифени линив востит и кы концентрирования стриую кис от «Присусств с алот кой ыли алоты об кис оты обикруже часта с чостоемы солобым гокранывания...

To produce Modern tyders, or or perfectly astrony refers to two ups of C and 115 unit organizates of, take back the feath astrony tweet, convoce organiza back of C posmon bosoft, xing reorand copies has so speaks in 12

О приготовлении смъщавных в жирноароматических амизовь, какъ напр метизанилня СН NHCH, бъло уже (292) говорено Издъсъ дънствие предължато подопроизводнаго на апшлить не останавливается назамъщения од и о го водороднато атома группы NH, предълживъть радикаломъ, такъ что по большей части получается субсъ неизубненвато первичнаго, вторичнаго и третизнаго аминовъ Для полученля чистало втори наго амина подоправно поэтому замъщать предължительно одинъ водородный атомъ амидогруппы вислотнымъ радикаломъ, напр. ацетиломъ, и затъмъ это ацетильное соединене обрабатывать предъльнымъ годородняводнымъ.

Папр., для приготовления метил али типа СН •NHC4, поступають слъдующимъ образомъ апилинь гиниченемь съ уксусной кислотой та реводить из а цета в илидъ СП •NHC00H, Въ цемъ водородный атомъ, связанный съ азотомъ, способень ядмъщаться падремъ. Сосдинене СН NV в СОСП, обрабатываетсь затвить обистымъ метиломъ, при чемъ полузается метилодъ дета и ста и пата в СП №С11, СОСП, котерый три обмыливания ъд кими щелочами даетт монометизацилниъ Ароматаческие въоричные амины. Бакъ и втори пыве амины жириато ряза при дъястяни азотистон вислоты

летко даютыштрозамины, изар плагр о сометилали гипъ С. Н. У С. С. С.

Эти вигрозосоединския при осторожноми возглановлении персходсть вы МИ<sub>2</sub>

тидразины С.П.У — сяльными возстановителями, какъ олово и со-N

линав кислога, группа XO отщенляется и получаются стова вторичные амины

## Третичные амины.

295. Чистых в ароматических в третичных в аминовъ цав'ястно немного. Прим'яром в ихъ является трифенилами в (C, H) X, который получается

при обработкъ дифенизамина натріемъ и бромбен юдомъ. Онъ плавится при 127 и совершенно не обладаетъ основными свойствами

Смѣшанные жирноароматические третичные амины, важиѣйшимъ

представителемъ которыхъявляется диметиланитинъ С 
$$H_8$$
N С  $H_8$ 

могуть быть получены дайствимы предальных галондоламащенных на анилинь. Вы техника они получаются по другому способу, при которомъ предальное галондопроизводное дайствуеть вы моменть выдаления (ил statu nascendu), что достиглется награванием соляновистаго анилина со спиртомы. Ить соляной кислоты и метиловато спирта получестся у пористым метиль, который соединяется съ анилиномъ.

Тели солюванствий жиженний этагравать выстру х тороводорода до 180 то а импыныя групны снева описиляются съ образованием динглица и предътвивув улоропрои водны, три еще об тас ситвиомъ награбании соляновислыу в алитанилновы предътвиве ут неводорог из у радикалы (альпуныя группы) переходять из амиди й группы из бенвильное ядро. На основании тулык что сказаннато мужно допустить сладующий ходъ реакция:

$$\begin{split} 1 & \text{C}[H, \text{NH}(C, H, \text{MH})] = \text{C}[H, \text{NH}] + \text{C}[H, \text{C}] \\ \text{II.} & \text{C}[H, \text{NH}] + \text{C}[H, \text{C}] = \text{C}[H] \begin{cases} \text{NH}_2 \text{HC} \\ \text{C}[H] \end{cases} \end{split}$$

изы вышесказана го стиовится деньма, аль нагряванемъ мети овято спира и соляновистаго анилила до выслай температуры можно овято спира и спосоду удалось дачить по от метаменти по от и спосоду удалось дачить пентаментаментаментаменты стору удалось стору удалось дачить пентаментаментаменты стору стору

Димета национня в так к в пруг я при я чольня внениет ст двуми претынымыми радилатами обставого тама замычательнымы досовойь что водородным апомы яха стояды вы пара-положения очень подвижены, т стоко можеть замыщаться Галь димети, апилинь сегко реа пручеть съ алогистон кастогом, образуя в игро са двячеты га на гима.

ОХ ХСНД, ести вы солиновие ному развору грети аваю основаиля прибавить алогистокиет это назраз что читросоединение кристал пылустся ва велилольнику в темпых писточках в плавлицуся при 80, солиновислая со в которых состейть из желтых инть При обистения хамедеоном нитрологруппа окас ыста в этитросругиу и получается р-пит-

ро (яметилающий) 
$$C_1H_1 \stackrel{f.N(CH_3)_2}{\to} \frac{1}{4}$$

I сля интрозодименнали дона впидтить ст. 4 даим вагромъ, то думдопрумна отщен иетст и полу слется димератумника и изгрозофеностъ

$$C_{\alpha}H_{4} \underset{N(CH_{4})_{2}}{\underbrace{NO}} + H_{2}O + CH_{4} \begin{cases} NO \\ OH \end{cases} + H\Sigma(CH_{3})_{2}.$$

Нитрозофеновъ

Эта реакція служить для приготовленія чистаго диметиламина.

Этоть же водородный атомъ (пара-) можеть реагировать и другимъ образомъ. Такъ, при дъйствии альдегидовъ тегко получается продукть конденсація:

$$C_aH_5CH_1O+\frac{H_1C_aH_4N(CH_3)_2}{H_1C_aH_4N(CH_3)_2}+C_aH_5CH_1C_aH_4N(CH_3)_2I_2.$$

Строеніе этого вещества видно изъ его родства съ трифенилметаномъ СН $(C_nH_5)_q$ . Изъ фосгена и диметиланилина получается пара-производное бензофенона  $C_nH_5 \cdot CO \cdot C_nH_n$ :

#### Четрехзамъщенныя аммонія.

296. Они получаются пригоединеніемь предъльнаго галондопроизводнаго къ смѣшаннымъ жприоароматическимъ аминамъ и обработкой полученныхъ такимъ образомъ солей влажною окисью серебра. Они проявляють свойства сильныхъ оснований При патръвании они расщепляются на спирть и третичные амины, чѣмъ отличаются отъ соотвѣтствующихъ соединеній жирнаго ряда (73).

Вто иль ювращае пей скам рорудоровой ка лоты и затым сер крассать вовываль ну от наг опроста В теми растворителя распадене с с опросте чет пред растворителя растворителя под пред пред пред под выпрамента под пред пред под выпрамента под выпрамента выпрамента вы под пред выпрамента выста выпрамента выста выпрамента выпр

## Бензилажинъ С.Н.-СН. NH.-

297 Бензиламинъ представляеть собою простъйний примъръ амина съ групнов NH въ боковой цъпи Бензиламинъ можво подучить способами, аналогичными способамъ полученя аминовъ жирнаго ряда т е. дъиствемъ улористаго бензола на аммилъ при чемъ получаются также ди- и грибензаламинъ), присоединенемъ водорода къ бензопитрилу С"П.-СN. возстановленемъ фензизитрометана С.Н.-СН NO2 и т д. Не только по своимъ способамъ обръзования, но и по своимъ свойствамъ онъ совершенно примываетъ къ первичнымъ аминамъ жирнаго ряда такъ онъ вифесть съпьно примываетъ къ первичнымъ аминамъ жирнаго ряда такъ онъ вифесть съпьно примываетъ къ первичнымъ аминамъ запахомъ, киницую при 1851 перегоняющуюся съ водянымъ паромъ, уд. въса 0,983 при 19°, притягивающую уплеки юту воздуха. Въ водеомъ растворъ онъ релгируетъ, какъ сплъная преточь в такимъ образомъ претставляетъ гораздо ботъе си вное основан с. чъмъ апилинъ, къ которомъ группа NH находится водъ испосредственяъмъ дъйствиемъ феняльнаго остатка.

## Угленислыя производныя анилина.

298. Здъл чы можем гороль полько нъв торол на резчистен надърол носящихся сюда соединения.

Фентурета в СМ М. СООМ На должения при убливи дожнах отпровых хором отвора делова. 259 от акцивы сны плавител при 52° При по резовать с Р.О. получальная изо в деловай фентура в с С.М М. С. С. Семвытым видеост в вызаватыми с стем резоват на отврита, уста ОН или М., так как вы получальные и правук с межа прочимы на отврита, уста ОН или М., так как вы получальные и при ответа в объем на други возвиты и при ответа в объем на при участ с с им с гра часта да резовать и плавищееся при 235°.

Hand the taken primary mater of passes that the formal passes the passes of community material passes and the passes of community materials and community ma

 $C9_1 + 2H_1NC_6H_4 = H_18 + CS(NHC_6H_4)_1$ 

#### VI. Промежуточные продукты при возстановлени интропроизводныхъ,

299. Возстанов теме интропроизводных в жирнаго ряда мететь прямо къзминамъ, при обистения жирныхъзминовъ предъльные мідевотородные радикалы отщензяются гнапр, этилиминъ даетъ усечкую кислоту и аммижъ). Напротивъ, въ ароматическомъ реду извъстны и ремежутт свые и родукты которые могуть быть получены какъ возстановлениемъ нитропроизводныхъ, такъ и отчасти при окислении ароматическихъзминьовъ Изъ этихъ производныхъ дѣсъ следуетъ раз-

смотрыть только тв. которыя производятся отъ нитробензола и анилина; при этомъ замвтимъ, что извъстны многочисленныя производныя замвщев з этихъ простъйшихъ соединений.

Гогда какъ возстановление интросоединений выкиелыхъ растворахъ возстановителяхъ повыста къ амидопроизводнымъ, при щелочныхъ возстановителяхъ пологом соединения, въ которыхъ заключевы два остатка нитробензола. В ум. илъ нитробензола, получаютъ слъдующий рядъ соединений:

- 1 Нитросоединение С.П., NO, О.N. С.Н.,
- 2. Азокенсоединение С<sub>п</sub>П<sub>\*</sub>А «N-C<sub>n</sub>П<sub>p</sub>.
- Азосоединение C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-N == N ⋅ C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.
- 4 Гидразосоединение С<sub>в</sub>Н «NH HN«С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>»
- 5 Амидосоединение С«И»-УП, НуХ-С«Н».

#### Азоксибезолъ

получиет в киничением вигробеннова со спиртовым в фанкы кали, окъ по часте также оки зением в пилниа при помо ци камелеона вы спиртовомы рас эрк. Кристал паустов выблітножелтых в кристалах в сы гочкой плавления вы 36° для напрівы на эк кончент прованной стрлой ки лотой оны перегруппировывается вы параоксі в зобенноль:

$$C_eH_e\cdot N-N\cdot C_eH_e$$
  $\rightarrow$   $C_eH_e\cdot N=N\cdot C_eH_e\cdot OH$  оксівнобеннолъ

Подъділ тва че прячо о солзечдаєю світа огралете солгвітегвающее орго соединеніе.

Легко вступаеть въ реакціи возстановленія.

## Азобензолъ С<sub>а</sub>Н<sub>5</sub>-N=N-С<sub>а</sub>Н<sub>5</sub>

300 получается при возстановления интробензола растворомы упорястаго слова при избытк вадыло кази или верегонкой азоксибензоломы де извыми стружками. Затъмы опъ образуется вивсты съ азоксибензоломы при окисления анилика удистеономы. Азобензоль представляеть собой ус роно кристальную цесся ты по оранжено дъснато цвъта, илавилисски при 68 м слиящее при 295. Оно перастворимо вы воду и перегонистся безы разгожения, какъ при непосредственномъ патръвания такъ и съ нарами воды. Указавнемы на его структурную формуту служить пожтановамемость ого възанизия.

# Гидразобензолъ С. H.: NH - NH - С. H.:

301 Алоген от в при возстановлении цинковой пытью и спартовымъ ъдъимъ кали передоцить въ ги гразобен юлъ. Съ помощью этого возстановите за можно возстановлять также и интробензолъ ирямо въ гидразосоединенія. Гидра вобензоль представляєть безцвѣтное кристаллическое тѣло, плавится при 126°. Сильными возстановителями онъ превращается въ анилипъ и при окисленіи снова легко даеть азобензоль. Окисленіе уже происходить при дѣйстки кислорода воздуха превращение же въ азосоединение можеть быть произведено даже улорныму желѣзомъ.

Наиболфе характернымы для гидралобенлода является его переходъ въ бен зидинъ, который происходить уже на холоду при обливания гидразобензола кръпкими кислотами:

#### Беняндинъ

Оба бензольных кольца при этомъ такъ сказать поворачиваются, и получается діамилодифениль, что видно изъ того, что продукть этой реакции можеть быть переведень въ дифенилъ ("if, t., if. Амидогруппы бензидина находятся въ пара положени пе отношению другь къ другу. Если азобензоль возстановлять ъислыми реактивами, то сейчась же получается бензидинь. Для которато очень характерна малорастверимая вы холодной водъ сърнокислая соль.

Пара-потожетье амирым в группы в являть видет чежду прочим дальтого что гигразобензодь, вы которымы дамитьет вогор темй атоми, сток ай ви пара-положени кы гидразогруппы не можети перенти ви бензиднию. Но папи согдите на часто претедивают, примя играмитех гиртуры провым лики называемая емили пован перетруппировка произованием произвучным лифенитамича в го время, ко да вый то обета вегот в умания произвучным лифенитамича в го время, ко да вый то обета вегот в умания поврачиваеми в таке в да вый то обета вегот в умания поврачиваеми в таке в да вый то обета вегот в уманием поврачиваеми в таке в да вый то обета вегот в уманием поврачиваеми в таке в да вый то обета вегот в уманием поврачиваеми в таке в да вый то обета вегот в уманием поврачиваеми в таке в да вый то обета вегот в уманием поврачиваеми в таке в

# О возстановления нитросоединений при помощи электрическаго тока.

302 длектрически тект представлет, собей средене варыновать давлене и концентрацью, встан ноших вы резедии вспрес вы таким обраномъ, както ато не удлюсь оы сдалать при номогия мак чолибо друг чо средения. Поэтому нь в испен степений сфемацио, и этектричестие методы получения органических соедляений диостейс и о будать входить вы употреблене все больше и больше стирим рызмоста втектрическаго тока для этой цьти было уже тано яфсколько ирим рокь (168) здысь это будеть продемонстрировано на можтаковлеени интросоединеней

Спачала мы все-таки раземотримъ изсловко ближе и мітиясмость давлення и концентрации. При описанни возстановлення производныхъ пурича (268) быто уже указано на то, что вмісті съ измыненсмы разности потенціа ювь одень сильно а сталастся и давленіе, подъ которымъ власі полосі лоны пою развид пра разада. Гра возстановленняхъ получаєтся то же самое пяденне, какъ будо бы для чего были примілены различные возстановители Туакъ постенсникмъ устаниемъ возстановители мы можемъ заставить данное тьто пройти нісколько стади возстановлення, такъ и повышенемь потонціала на катодь мы можемъ доститнультого же самаго результата.

Что же касается измъиземости концентраци, то мы должны указать на тотъ важани факть, что этектрически процессъ происходить непосредствению у самыхъ электродовъ. Поэтому если при однои и той же силь тока мы измъивимъ величину площади электродовъ, то количество юновъ, разряж кондахея из единицъ поверхности ихъ, получить пропоригональное изявление. Поэтому выборомъ площади электродовъ мы можемъ по произволу ублить кон центрацию разражающихся на электродовъ мы можемъ по произволу ублить кон центрацию разражающихся на электродовъ мы можемъ ности потемидловъ, кондентрация возстановительно сила зависить отъ разности потемидловъ, концентрация возстановитель опредъляется и ютностью тока (168). Поэтому процессы, въ которыхъ разряжающиеся юны должны вступать въ реалило у еж ду собой, требують высокой плотности тока (напр. при синтесъ двуосновныхъ кислотъх напролявъ, для такихъ процессовъ, которые должны протекать равномърно во всей жидкости, желате напы больше катоды, т. е. малая илотность тока

Интросоециения двиствительно представляють собою такж вещества, которыя проходить итсколько различных в сталий возстановления, прежде чтом польшей конечный предукть змала. Поэтому электролицическо возстановлене вигробеннола и сто проциющиму, представляеть большов практический и теоренический интересь Благодари обътамъ. Гаттор м ана, Эльбел, Глбера и друдалось составить совершению испос представление о лечения и и о процессы возстановления.

Прежде весто жител имжно для вычаль первичане и вторичание продугот пожет высемы. Первичусты процесть возскановлены протекаеть слидующимъ образомъ:

Пърско вколь во всей «Грениеза телученет изы первовачанаю эфизмацы са — Бънгритъ роздивам за Съ ХОН — узим, от ценасная воля.

. In the term of the entropy of the second form of the property of the second form of the second se

NACON TO CAME AS STORED AND A COLOR OF A COL

$$(HSH)H + \frac{H}{O}(\alpha H - H_2O) + (HS - CHCH)$$
Gensalezerar

бовзальфенилгидроксилания-

Выхміденно кистому расткорі, (питрободно по переводитення растворя прибавленлемы спирта заків кажів око растворяется нь разбавленной сървой кистогь очені стабої и при обитромь возстановлени процессъ идеть пояти ці так місто тыпистри), сенной сумі, такь какъ выходъ ашывина доститаеть почти (0) теоретически возможнято

Le иг же растворъ цибетъ силги кислую реалью, то фенцагидроисиламинъ очень эпертично превращается пъ р-амизофенолъ.

$$C_6H_5NHOH \rightarrow HOC_6H_4NH_2$$
,

который териется для дальнай наго возстановления Въ умаренио же кисдомъ раствора получается и сути теоретическое количество анилина Отеюда видно что хотя разбавлень за кистота тоже данствуеть перегруппировывающимь образомы въ ужизавномы смыста, но тораждо медлениве такъ что при этихъ условияхъ скорость возстанзвления больше скорости перегруппировки.

Въщелочном в растворт прои ходять двъдругихъ вторичныхъ реакци:

1) При "Бленыя пларозоботнога на фенилипрокентаминъ получаотся азокенбензолъ:

THE PARTIE LIPOTE ARCHE PROPERTY FOR A JUNE MENDING EQUATION OF THE PARTY OF THE PA

2) Інфалого, эль ст им годум у струмирующо смі быстро даеть азобенаодъ и азоксибенаодъ:

$$C_{6}H_{5}N - NC_{6}H_{5} + 3H_{2}O$$
,

Витель съ тъмъ въ 🛶 🖐 счь васлюст загразобеводь быстро

окисляется кастородомъ воздуха въ азобензоль, такъ что получается хорошій выходъ посл'ядняго.

Дальнъйшее возстановление гидразобензола въ апплинъ требуетъ гораздо больщаго напряжения у катодовъ, такъ ъзкъ въ то время, когда образоваще нитрозобензола и фенилидроксиламина требуетъ приблизительно 0,93 вольтъ, изъ гидразобензола даже при 1,47 вольтъ получаются только слёды анилина.

Ниже представлена схема вскую этихы реакции, вы которой вертика выыя стрылки обозначають первичныя электролитическая реакции, а наклонныя—вторичные процессы:

$$C_nH_sNO_s$$

$$C_nH_sNO$$

Бамбертерь пълни, что ща съта на апапна и к адаповлени пробензота чисто химитеским, путемт праходят и г. же самыя пр межуточный стари. Такъ щи обработы същиновой папас и в или получается интрозобензолъ.

BORRER ORD WE THEN THE RESTRICTORS AS A TENT OF THE CONTROL OR THE PROPERTY ORD THE STATE OF THE STATE OF THE PROPERTY OF THE

каковал реак и гранског становление корольк. Дальнай нее вопстановление ин россии и ли ва ами, остичения правекал, бы ва этом случай счень быстро. Дановым и по оса атом, что литр водиметила или и смашалный ст. Sutl<sub>21</sub> сейчась же возглановляется.

#### VII. Фенилъ, связанный съ другими элементами.

#### Соединенія фосфора и мышьяна.

303. Рефортал и жинтельной соетинения вроизтических упереприхы освот от подвительной инфортицира, и аки со отминения

Фисферасов и (10.190), не узапось получить аналогичнымъ интробе длу спотеми те общетелях мета (10.190) на бевалав, но его мол то то учит (1,1) сфессов (10.190) его мол то то учит (10.190) ва бевалав, но его мол то то учит (10.190) ва бевалав, но его мол то то учит (10.190) ва бевалав, но его мол то то учит (10.190) ва бевалав, но его мол то то учит (10.190) ва бевалав (10.190) ва бев

$$+$$
 ,H.PO OH  $_2$  + C,H,POCI, = 2C,H,PO,  $\pm$  , HCI февилфосфи- жаорангидридъ новая кисл.

Фосфицентал предлавлеть с светный криталлическай терошоки боль влакато запаха.

4 остобе и аотт С $_{o}$ Н $_{o}$ Р Р «С $_{o}$ Н $_{o}$  получается — ій пв.ем і темпіфосфина «а жлористый фосфенна»:

$$(_{s}H_{s}*P)()$$
,  $-H_{s}P*(_{s}H_{s}=(_{s}H_{s}*P-P*(_{s}H_{s}+2H))$ .

это Стід скасатый пород, к.в. негастворичний вы возі спирті и офирі. Раз-Савислика адогной ки зутой от перед вистеплява формалистую кислоју.

or 
$$\stackrel{C_0H_\pi}{H}$$
 .

Heading and the transmission of the property of the state of the property of the control of the

Apriloner of CHASO, burners of a placer female of

As a to be the expectation of the spin terms of

## Сравненіе соотвътствующихъ соединеній N-, Р- и As-.

304. Извъстны слідующіе ряды соединеній:

 вызвания  $H_1 MO_4$  же, этам в азтал из того  $H_3 MO_4$   $\approx$  ON OH), непла из Съдения со ворящей и то облоти и тву, что формов а слобе из и соения и съдения голь ворящая вы ки лоти  $C_6H_1P(k,OH)$ , —феня (реформов и  $C_6H_6A$ s) ОН), ревенарения уюли и так как в лицерб и зо в голь и того во того резения и ас дле в соотвити в непла и так и того в пода и того в пода

То по такъ ке и спо од полуот соетиления второг у из отнедански и досе пода Питро от друга. Имъ већих обща только окража лан отће пркал у любе пода Питро бе гооть и арси досе пла вавлановали каз въ дъ- и соо к и спеце и и и фрегосизаль, воз галоваенте ве то типо е оти невозмульт и е или доть со очета и ля и связаль въ то ромъ Таки от можеть бы и уни помоди и могада леренеченъ въ тупиламия въ а фотро- и ар енове гоот у тором и въ соотвъте пуница у тористыя гоедине ста  $C_0 H_0$   $C_1$  и  $C_2 H_3$   $C_4$   $C_5$ .

Разница между обозмог объями постаться о рязвиоконтся та больтом в сродства фостора ка ки лороду. Ани объя не ока листя туп объямовень об температура кисторотом в отгуха а ресетро разг окастыется им в очеть те ко, при отом в подучает я  $\| e \|$  и и  $\| e \|$  разгиста в кисто та  $\| e \|$   $\| e \|$  и  $\| e \|$  разгиста в кисто та  $\| e \|$   $\| e \|$ 

#### Ароматическія металлосоединенія

305. Кром соединений ма ния 282°, изаветим то ько четалоорган глеских соединений ароматическаго рада съ ртугью моволь и свинцомъ. Ртуги е соединению Нд Св. Вет. (Phen. Ique въльет подучастея при о разоткъ бромбензода амалы амой гатрит Опо представляеть соедо кристалическое тъдо и устойчиво на воздухъ, какъ соотвътствениим соединены жирнато рада. При пропускания его наровь черезъ разекалениую дъграсна трузку ото разнадается на ртуть и дителиль отчасти это провеходить уже при перегонкъ.

При нагръвани уксусновислой ртуги в (сызолом) по  $110^\circ$  получается уксусновистал судь фенилортутнаго соедине на  $({}^\circ_8 H_z H g * O) + O({}^\circ H_z)$ , т. е. уксусновистал соть обнования ( ${}^\circ_8 H_z H g * O)$ ) гидрата окисы фенилортуги  $\Lambda$  ало изволя соединения дають голологи бензола, интробензоль и т. д.

#### Бензойная нислота и ея гомологи.

- 306. Изъ всевозможныхъ методовъ при помощи которыхъ можетъ быть получена бензонная кислота, мы вкратцѣ разберемъ только тѣ, которые являются наиболѣе употребительными. Бензойную кислоту по-лучають:
- Окисленіемъ всіхуъ ароматическихъ углеводородовъ съ боковой прыбо;

# $C_6H_5 \cdot C_nH_{2n+1} \Rightarrow C_rH_5 \cdot COOH.$

Исходнымъ матеріаломъ по большей части беруть толуолъ, потому что его легче всего получить, но при техническомъ получени бензойцой кислоты толуолъ не подвергается непосредственному окисленію, а сначала превращается пропусканиемъ улора при температуръ кипфиія въ триулоросняти с' Н «ССІ», который при нагръвания ст водой превращается въ бензойную кислоту:

CHOH, HOH 
$$HO = CH \cdot COM + 3HCI$$
  
CHOH, HOH

Полученизя такимъ образомъ бензойная кислота содержитъ между прочимъ небодъщое количество удорбензойной кислоты (-Н,с.)«СОН

- 2) Окислением в ароматических в спиртовы и альдетидовы, папр., С.Н. «СН ОН (бензиловато спирта), С.Н. «С) (бензойнаго альдетида к а также спиртовы, альдетидовы или кетоновы сы болье длинными боковыми цынии, короче—окислением всёху соединений сы одной боковов цыныю, если послыдняя свызна испосредственно съ бензольнымы идромы при помощи углероднаго атома.
- 3) Введениемъ витрилиной группы въ бензольное ядро и обмыливаниемъ полученнаго такимъ образомъ бензонитрила СН «СХ.

Введение нитрильной группы можеть быль достигнуто двоякимъ путемъ: а) діазотированіемъ анилина и обработкой подученной діазоніевой соли ціанистымъ калемъ (313): b) перегонкой калевой соли бензолсульфоновой кислоты съ ціанистымъ калемъ:

$$CH \cdot SO(K + KCN + C)H_{s} \cdot CN + K.SO$$
.

4) Дъйствіемъ углекислоты на суфсь бромбензола и натрія удается получить натріевую соль бензойной кислоты:

- 5) Вувсто углекислоты на бензоль можно дъйствовать различными производными ея, при чемъ получаются соединения, которыя дегко могутъ быть переведены из бензойную кислоту;
- а) Бензоль и парообразный фостень въ присутствів улорнаго алюмишя дыктвують другь на друга такимъ образомъ, что получаются соляная кислота и улористый бензоль, улорангидридъ бензонной кислоты;

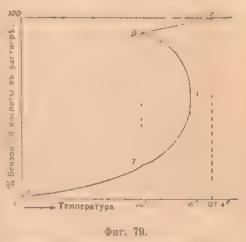
Хлористый бензолъ легко переводится водой въ бензойную кистоту. b) Есзи обработать смѣсь бромбензота и сложнаго эфира хлоругольнов кислоты натриемъ, то получается сложный эфиръ бензойной кислоты:

\* H. Br. 
$$\pm$$
 CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H.  $\pm$  CO<sub>3</sub>·C<sub>4</sub>H.  $\pm$  NaCl  $\pm$  NaBr. Na Na

Бензойнал кислота находится во многих в природных смолахь и бальзамахь, назр, въ белзойной смол1, перувіанскомъ и толуанскомъ бальзамахъ. Она содержится также въ консьза мотб въ видъ гиппуровой кислоты (200). Иль бензопной смолы, которая раньше представляла важибини источни в для получения кислоты, она получается и до сихъ порь для фармацентическихъ излет. Она представляеть собою твердое

тро, кристаллизуется въ листочкахъ, плавится при 121,4°, очень легко волгоняется и кипитъ при 250°, а также перегоняется съ водянымъ паремъ, такъ что для ея очистки можно пользоваться перегонкой въ струћ пара. Ея пелочныя соли легко растворимы въ водъ, соль же съ другими основаніями по большей части растворима очень мало.

Криван растворимости ("Неорг. Хви." и.235) бенвойной кислоты въ воді, ивучена подробно, она инфетъ чрезвычайно интересный видъ (фиг. 79). До 90° растворимость довольно быстро возрастаеть вийс и с. гечпературой отгрізокъ АВ). Однако при этой температура инслота планится подъ водой, такъ что



Крива с разварияе и Солзойной кисдоты.

получавт  $\rightarrow$  11 лицко и от 3 в , од которан сстеранть 11 2% кнедоты стотка I и другал ст 558  $_{3}$  сстер дет кисе га т од D). Отв точен B им видии 6 ту же вмую фимуру от и в 4  $_{4}$  у кт 29 вланутав раств римость обоимь доев в изображается от ръзком гаранова  $L^{2}$   $L^{2}$ , среставляет собие составляет вет 11 гал вол, а  $D\ell$ , когинтарировандаю Протега обоснования все бот и и боль сесан, аются исе у обосно и у и 13 вся вся г. емпература, таки как в при том в бенаой зая висе эта ясе бо в игра твар астот во вол и и даоборот — нотв силь все раствориется въ Сенаобтог кисе от При 116° остава ослуга вол в и в даста од ваствориется въз Сенаобтог кисе от При 116° остава ослуга вол R оста од в та оди наконымъ, г. е. жидкоеть спова становитем одгородной.

Ести ци 90° праблян в в выпостому дов бо в есть мачес, во се зой, и ки поты то зрах агез вов ень температуру и с того чтом расвамил выссе зой ую кыстогу температура игаль облать вынов DI, кота за оказущевает и вы I — гольф падаме из чти той естопной кислоты. С I двитель о, кривым DI является во того сами время и учвей голекь завлены кислоты при прибавлений къз ней все большихъ количествъ воды.

307. Хлористый беньонть СП, COCI, который получають дъйствиемь РСТ наи РОСТ ва ботобымо инслоту или по способу, указаваюму вы и 306. Ба, представают собею жидкость съ неприятымы ванахомы и топеления (1945. Техн. осказдал в лучает и при обра-

боткь бецзальденця СИС С хюромъ Отъ гера до устенчикае по отношению къ водъ чтуъ хървений аденить воторый ведою прямо превращается въ селяную дудеу кую костола, гогда какъ соотявление разтожене хаорос, аго бев он и проведентя при обыкновенной температурь только очень меденно Утори выи бен он в сужить до большей
изследва в ведена бен он пяон группъ въ соединени что процяводится
дованио прето по угоду, предлодениему Игот ген о установного по укано ука, дет этой дъди селдество, съ кого ос хотять ввести бен юньньюе
и прод вобализалется ст угористымъ, без оналува пъ присутении Бакихъ
недочей.

Анти сридь без з инол ки тоты получается при дыстви солез бензинов кистоты на утористени беззовых.

При кинвесня съ водой онъ превращается въ бензойную кислоту при обмиловенном температуръ отоль устоловиять ко отношению къ водъ.

Образоване остатовать довате эфира, который характериweres своеобраздыми запахомъ перечной мяты, пользуются ни гда для опредъленія этиловаго спирта.

Бензамидъ СН «СОХН потуаетея при дъйствии аммика и пи углекиелаго аммоня на хдористкий бензондъ. Оне кристал изуется въдиморфинуъ кристал (ахъ и злавится при 130. На ацетамидъ (104) мы видъли, что водородный атомъ амидогрупны подъ дъйствиемъ отрицатель пой ацетильной группы становится способнымъ замвидаться металломъ. То же самое видимъ мы у бензамида, но въ большей степена, По ветичинамъ постолиныхъ сродства бензонная киетоту дъи твиглъво представляетъ собол болъе сильную кислоту, чъмъ уъсусная талъ г экъ у уксусной кислоты А. «0.001», тогда какъ у бензонноп К. — 0.0060

Серения в Вста у режити не ти и и 100 то остуству производноо остуству  $\frac{1}{N}$  остуству  $\frac{1}{N}$  остуству  $\frac{1}{N}$  остуга общения и прости по видео из тиго и от то же и систем объбству  $\frac{1}{N}$  остуга объем  $\frac{1}{N}$  остуг

 $C_0HA = \frac{11}{\sqrt{MC_2H_6}}$  . The library proof to the species of the species of

и больнойную ки доту. Отокух делуеть что сорейникое соеда, это димень разина структуры при обык опестой тем сругуре и 100—257

Бен голитрилъ СН «СХ, способы образован'я котораго были уже даны въ п. 306. З, можно получать тъмъ же способомъ, что в алифатическіе интрипы (изъ бевъзмица и РО). Онь представляеть собой жидкость, пахиущую горььямъ миндалемъ, кипить при 191 и обладаеть всьми свойствами алифатическихъ нигриловъ.

#### Гомологи бензойной мислоты.

308. Толун гэвьа в кл. оты  $C_8$   $H_4$  СООН во воченовьем веротемы иму к вло ок. разбавтел юй азот ой ки до ой резото правление ота подучаети вибеть ст. до ими предълдии ди оки чени яголих тергонги. Тахь насель, ком разгрязом, предвирителято перехот та выпламол ( $H_4$  СН  $CH_5$ ), Оти ки до и оче от туу во раствораются вт. хот том вед

Поме, а в гими јеги у а у а ва зого СД. «СП. ССОН кло рую получають соблующимъ образомъ:

$$C_{g}H_{g}$$
 .  $CH_{g}C$   $+$   $KCN$   $\Rightarrow$   $C_{g}H_{g}$  .  $CH_{g}CN$   $\Rightarrow$   $C_{g}H_{g}$  .  $CH_{g}COOH$  каористый ціанистою феннауис, беленать производное киса.

Host contains in the 12, to be estable to open of early indicate as a control of the second state and take take the total actions of the early total actions and the second of the early total actions as the second of the early total actions and the second of the early total actions as t

#### Альдегиды и котоны.

309. Наиболве извъстнымь изы промагаческихы, издегидовы является бенза гыдегидъ бензойный а издегидъ) с Н, €СО, Оны, какъ и алифатические альдегиды, получается окислениемы соотвътствующаго спирта, бензил овато с и и рта С, И •СИ₂ОИ, и ин перегонкой смъси калыцевыхъ солей бензойной и муравыной кислоты. Способы образованія, аналогы котораго не имъсты влишкого значенля вы жирномы ряду, имъсты здъсь большое значение даже при техническихъ способахъ получены. Для этой цьли нагръваюты хлор и сты и бензил и день С₀И, €СИСІ₂ сы подою си пебольянимы количествомы съргой кислоты или извести).

$$C_{s}H_{s}CH_{s}\overline{CL_{2}+\frac{H}{H}}\frac{OH}{OH}_{s}-H_{s}O=C_{s}H_{s}C_{O}^{H}_{s}+2HCL$$

 $*e_{\mathcal{S}}(A_{\mathcal{D}})$  , is the setting of a solution of a section of a section of a section of the section of

 Ири 10 твлі у орощане еваго офира са врома ическлі у тезо сродь в в присутствлі хаортаго вземи на образуется «Гар» 2-кето юкислоты.

обмыньная цем в которыю получают в соотайт твую для скойо, ум вы то у которыя затей в так сумо изрегов изрег

$$R \cdot C_{e} H_{\bullet} \cdot CO \cdot CO_{a} H = R \cdot C_{e} H_{\bullet} \cdot C_{O}^{H} + CO_{a}.$$

2) При для твы явен (О в HCl за арминят ын услезоворо в вы трисут твы AtC<sub>3</sub> и воотъяного котичества увори ой убыт Ды услез в вделить. Ва ранки и могет ( дт ..... от ветст оч да об това век. удора ид ида му-

$$\text{R-C}_{\text{o}}\text{H}_{\text{s}} + \text{Cl-COH} = \text{HCl} + \text{R-C}_{\text{o}}\text{H}_{\text{4}}\text{-}\text{C}_{\text{O}}^{\text{H}} \,.$$

3 lign rin тви совето од оправленат в и ото ей кие ота та вровитиче в у опеторот и до се и по и и и по ей колово голучател в а в д и и и:

$$C_{a}H_{a}+CNH+HCl\Rightarrow C_{a}H_{a}CH=NH\cdot HCl$$
 соляновисдый бензальдиих 
$$C_{a}H_{b}CH=NH\cdot HCl+H,O-C,H\cdot C_{O}^{11}-NH\cdot Cl$$

Во природа бен обный атоденил содержится възмитилний, твокозидь горькаго миникав (252) и поэтому называется горькомиидальнымъ мясломъ.

Бензойный для, сыды проделжию ть собею жиде есь сы призинымы занахомы, мало растворимы вы воды, киниз при 170 и при 15 имбеть уд. въсъ 1,0504 Онь обладаеть жоги з Бма споледвами а цифалическихъ альдетидовы, легьо о же в еста уже вистород мы 15 гуха зда селнечномъ свътъ), воздановъдеть собра ум зеркало аммиарым растворы серебра, присоедивиеть сипплыную кислогу, водероды, да т продукты присоедивения пислаго сърниетокислаго натря, обредуеть стемы, фенилидраюны и т. д.

The order of the transfer of the property of the anthropological property of the property of t

ийя геревной водоро а 1.5 - 6 + 0.0000 саном . (  $\Pi_{5} \cdot C_{\Pi}^{O} \} O_{\pi}$  воторое заттивовил вотно объемь в семью в семью в семью в семью в кислоту.

. Its rows on a construction of the second construction of the configuration of the construction of the

$$\begin{split} & \left. \begin{smallmatrix} C_0 H_s COH + O_2 = C_0 H_b \cdot CO \\ H_b \cdot CO \end{smallmatrix} \right\} O_a + \left. \begin{smallmatrix} C_0 H_s COH = 2C_0 H_s COOH \end{smallmatrix} . \end{split}$$

Hon goiving the interpretation affined news has the partition as wolvery to a finite or the establishment of the source of the s

амодительной информации в выправления и выправнования и в прастительной и в правот и в

неній аналогичных альдегидаммілкамъ, а получается тіло  $(C, H, CH)_3N_2$ , которое состопть изь трехь молекуль осиловато альдегида и двухъ молекуль амміака:

$$3C H.C \frac{H}{O} + 2H.N = (C_8 H.C H)_3 N_{\odot} + 3H_2 O_{\odot}.$$

Это соединеніе называется тидробен за индомъ.

Затычь для проматических в азыделидовы является характернымы ихъ отношение къ спиртовому з дкому кали зем п. 117), при чемъ одна частина возгляювънске, и друкая экисичетея изъ бенз пинго изыделида, напр., получаются бензойная гистота и бензиловыя спярть;

$$2CH_{2}C\frac{H}{O} + KOH = CH_{2}COOK_{2} + CH_{2}CH_{2}OH$$

Ароматическіе альдетиды тегко конденсируются съ диметиланизиномъ или фенолами въ производных трифевилметаза;

$$c + c + \frac{H}{O} + \frac{H}{H} \frac{c + OH}{OH} = c + \frac{C + OH}{C + OH} .$$

310. Ароматические кетоны раздуляются на смунанные жирноароматические и чистоароматические. Извустибинимы представителемы перваго класса является а цет о рен о нъ СН « СО« Н. получаемый перегонкой смуст уксусновислаго и бензолноваютаго калыда или, что гораздо легче, обработкой смуст бензола и улоритато ацетила улорнымы алюмишемы. Ацетофеновы представляеты совою кристальническое тудо съ неприятились запахомы, и как пресси при + 20 кинацее при 200°, малорастворимос вы воды и обладающее всьми своиствами алифатическихы кетоповъ.

Бензофеновь СН «О-СП можеть быть получень сухой перегонкой бензойнокистаго кальцы, затьмы изы бензойн, упорыто алюминия и упористаго бензойла или фостена. И это мистоароматическое сослишение обладаеть почти цьзокомы уарактеромы алифатическихы кетоновы. При возстановлении оны переходить вы бензойн дроль СДР, СПОВ СН, при мемъ одновременно получается бензимнаконъ

При сплавлени съ Едкимъ кали получается бензофенонъ, бензолъ и бензойная кислота:

$$\frac{\mathrm{CH}_{\mathrm{c}}(\mathrm{CO}_{\mathrm{c}}\mathrm{CH})}{\mathrm{+H}_{\mathrm{c}}\mathrm{OK}} = \mathrm{C}_{\mathrm{c}}\mathrm{H}_{\mathrm{c}} + \mathrm{CH}_{\mathrm{c}}\mathrm{CO}_{\mathrm{K}} \ .$$

Тогда вакь при питих Фринсии Крирта и мило овы белю, а существуеть обще им проготавлять семи механизм отой реакции или акаломи аго от темар магляе ких в кето ювь дайдено удовитворие и ост было ост мага хиры, в и фодъ ки доги соединаеть съ АВС — Са $H_b$ СОС, + АС  $_a = C_a H_b$ СОС. МС

Ести чатиль мы прибавамы 1 вод. Сетила то выдатает а 1 пол. ИСт и долучается снова вриставлическое соединение:

$$C_sH_{s*}COC*AlCl_s + C_sH_s = C_sH_{s*}CO*C_sH_{s*}AlCl_s + HCl_s$$

Ести пода про звать воды, то подучается пладкомъ кетопъ

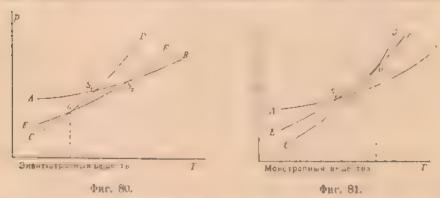
$$C_{a}H_{a} \cdot CO \cdot C_{a}H_{a} \cdot AC_{a} + nH_{a}O = C_{a}H_{a} \cdot CO \cdot C_{a}H_{a} + AC_{a} \cdot nH_{a}O$$

Сифдовательно, процессъ проходить три фавы,

Бензофенонъ является въ двухъ модификацияхъ, въ одной метастабильной ("Исорг. Хим" и. 237) съ точкой илавления въ 27 и въ устойчивой съ точкой илавленія 49°.

Ост ил могариктив от тоять ду в кь дру у вк отдошены монотроили т е и та таби и да, два можеть при в пой температурі до двоей точки подвлени цеврануться въде обчаваю по того процесь не обратими. Это мож по объядить гіми что точка превраще, на двухь модириканий темпто више точки плавленія метастабильной формы.

На риг 80 ки за АВ пред тавляеть собой кривую укругости пара распла в еннаго вещества, имъющато отну гольз преврамены СО и ЕЕ-кривит давления пара твердаго вещества въ е одвухъ модификацияхъ и О-томка его превращения



К инвая AB должна лежать в ута такъ, что впрвво она дольна быть ниме двухъ другихъ т. е. инги и гоже ихъ объехъ. Такъ какъ при повышеньой тем гературъ влавится исъ тверды модир жании, то житьое со тояще инже мавѣ тиой температуры должно быть во яжовъ — учат налботте устойчивымъ, т е им  $\mathbf{r}_{\mathbf{r}}$  изиботье инжую упруготь изра.  $\mathbf{S}_{\mathbf{r}}$  представляеть собои точку и завте им чета забильной формы (тукъ какъ ем гемпература в аще точки гревращения,  $\mathbf{S}_{\mathbf{r}}$ —точка и авления устойчивой формы.

Но позоле не Ab мудеть быть и таково что  $S_1$  и  $S_2$  лезатт инде O см физ. 81). Тогда тотка превращения те избеть быть до гип кута такь как в плавле ніе наступаеть ра вще Могаетаб і вная модифакація о тается тогда метастабить ной до ен точки к авления 1, е. толо окальявается моготронными тогда как в въ обыче

номы случай наизботрония вен тво при говышения температуры , гчана достигаеть точки превращены, перехолить вы другое состоя не и то да изавится

#### Оисипы.

311. Изследоване обсимовъ ароматическихъ альдетидовъ и кетоповь даеть возможность изучить своеобразные случан из омеріи. Тавъ, напр., бензальдоксимъ представляеть собою жидкость, которая разлагается при кипѣпіи, и твердый зуп-бензальдоксимъ, который пра смъшивани съ ангидридомъ уксусной кислоты легко отщепляеть воду и переходить въ бензонитрилъ.

$$C H, C H = C, H, C N + H, O$$
.

Первый же изомеръ даеть съ ангидридомъ уксусной кислоты апетильное соединеніе.

Что же васается кетоксимовъ  $R \cdot NOH \cdot R'$ , то опыть показать, что не наблюдается никавой изомерін, если R = R', но всегда являются два изомера, если R и R' различны. Доказательствомъ этому служить бензофеноноксимъ и его производныя.

Бен юфеноновсимъ С.Н.-С.С.Н., но смотря на усердныя попытки от-

# YOH,

крыть изомерную форму его, извъетень только въ одной модификации. Но какъ только въ одн и изъ фенильныхъ группъ происходить замыщение одного водороднаго атома, получають два изомерныхъ озеима. Они извъетны, напр., для монохлор- и монобромбен гофенона (Д. «Со-С.Н., Сви, для голилфенильтона (Н. «С.Н., С.С. (Н. «С.Н., С.С. (Н. «Мюгихъ друлхъ.)

Пость мновиль инстивиль коньновь представить егу изомерно обылновенными структурными формулами, было показано,
что основаньее Веряеромъ и Галгинемъ стереохимическое представлене ва состояна объяснива эни
фола и согласно этому градставленю тря единисы радства атома воста направлены ка примы угамы тетриетра, в. четвертомы углу во радо гахедителсамы стоми
азота (фит. 82).

LETT FROM AND STEED IT MICHAEL PREMIUM OF AIseperoral pour explication of the second of the sound of the second of the second

залъ, что и в в Був безчисленних випринова, кот рые мы зълемь, иъгъ

ин одвого въ двухъ изомерныхъ формахъ

Совершенно иваче обетонть діло тогда, ьстда двоть присосдинень къ углероду двуми сдинидами средства: въ этома случаїв возможны двъ изомерныхъ формы:



которыя проще можне представать въ вида:

Отсюда видно прежде всего, это различный колфигурация такихъ тъль возможны только тогда, когда X и Y отличаются другь от в друга такъ какъ при сходствъ обвихъ этихъ группъ фигуры становятся тождественными.

The state of the

Нольнорация веть имовь но о оптавых в ответи пер сульную по век и а в стать и пер сульную по век и а выправления веть статов общество и стать и по в стать и по в в а просоления по в при в навыт и по в статов обществующего в статов выправа, на о окемма подзавется а газанды в полной ки доль. Изволения в назый

точкой кыл 1 а и стабо од. . м эт Пантина на на первый долженъ имъть конфигурацію I, а второй—П:

BELOHU (H (1) 1: 8) Coll reactions of the noble tober blu-

т. в аютыть аписовой кисалы СП О.С. Н. СО.П.

By H by interpretable out out the true consists CH of  $_{\rm h}H_1+_1$  is OH, before a from charge and their constants

$$CH^{2}O \cdot C^{9}H^{4}N \longrightarrow CH^{2}OC^{9}H^{4}NH$$

$$O = (-C^{9}H^{4}NH)$$

### Діазосоединенія и гидразины.

312. Дылосоединени ароматическаго ряда, опърытия въ 1860 году Гриссомъ, имъють не однъь то ило теоретически интерест, но представляють собой важный исходьый матер сть при фабрилации анилиновых врасокъ. Тогда какъ въ жирномъ ряду удатось перевести (201) только оданъ опредъленный родь амидосо-иненой въ дилосоединения, первичные ароматические амины способны къ этой реакции всъ; для ароматических аминовъ является уарактернымъ ихъ свойство дилоспроваться.

Вев дазо- и азосоедыема содержать труппу N -. Гантива делить ихъ на две главныхъ группы:

I. Соединския съ структурном рогуулой Ar-V-X (Аг=фениль С.Н.

N

сь его вомологами и продасциыми: это соли діазонія, имьющи характерь солей аммонія.

И Состонено структури и фракты Ar-NN-V дла сосое дляиля съ характеромъ и ососдинског Оки могута встрочасься владауь стереонзомерныхъ модификаціяхъ:

1 Соединены проздывать об одух на Ar-N. Syn-grasoco-

 $X \cdot N$ 

единенія.

Они очень нететоичины и могуть быть пътичены въ съ бо кному, состояни то уго из 0 , 0

2. Calibration; cramps bepared M.V anth proposes

 $N \cdot X$ 

Изь этихъ двух грумпь по рвая является паябодые важной. Хотя соединения разоная сами по себѣ вмують инчтожное чемчене я въ боль-иниствь случаевь не были выдълены ва свободномъ видѣ, но ихъ боль-шос значене для химли вромдунуесьную соединен и покоится на разпообразныхъ замъщевыху, къ которымь они способны и посусденомъ которыхъ мы можемъ подулить, исхудя изъ нихъ, безанеленное количество новыхъ соедвиеній.

Диловисныя соединения получаются дімствіемъ алогной кислоты на соли ароматическихъ аминовъ;

Обыкновенно реакция ведется сътдующимъ образомъ: растворъ азотистокиел по натряя (по возможности точно одна молекула) приливается по каплымъ къ раствору одной молекулы аминовой соли, содержащему кромъ того эквивалентное количество свободной минеральной кислоты; температура раствора поддерживается при этомъ возможно инже вбрасываниемъ кусочьовъ лъда, такъ какъ длазоневыя соединенія легко разлагаются. Такимъ путемъ получается растворъ соли діазонія.

A = 1, итотов, ентатакот са одир, хлори татодтазобензота  $C_8H \bullet V$ .  $C_1$  въ тверт мъ вит 1 муню растворить соглюжисный анилия въ сит 1 и въ небольном количений ко центрарованной сояной кистум и заттуъ прибасунь адоги гато амила гра чемъ хлори тая од вызтиет и вт криста пиче в и в до 1 Со4 гла чин въ пверсмъ видъ чень ча го оказывантен въ зи чен и го на верхичении и по току требъетъ величищей о тор люти, то ла кав, охо воргае за паст къ се роди, но безота за Пост иу вт бол шин твт случа св. . 1 а го се се ода въ претом въ до се и при ке с и пермечно зе пу

Топин потучански топо о тапа пыла которые видо вопо прини сображений. Прежде всего долього бень подчерные то это группа агомовь NX сл. ана топко ст. одиник уперещемы агомовь бего зактруппа агомовь NX сл. ана топко ст. одиник уперещемы агомовь бего лького кара, такь кака пра всёхть дамущениях в соединский допин получанский топо о тапа пыла которые вижего этоп группы соединский кара кара в мы угрипи дль не, какую-иногу и групо группу, связяньую топко ст. одгама в домома углерода во основняющь эсрб

Группа СН•Х во многух выпоситу включев алазовично топу вдеоз щего и по тетоти току ами из Тл сози съ силвами минера и ми тетотуми с тъ п кС. и МС, показывалоть исстральную реакц о И тротит, у теки из, сущ встетиче гидо питическато расщее ега таков Балуъщего чен суд по завтродов резимент озиоля пыл и труга сози валия иле суда по завтродов и почи озиоля тыл и труга сози разони иле удацуют и иле таки КСти МДСГ Затъмъ пле

ж жеттый фуцюрастворимый вы воду птатиновый двойдля соли остато фенилдівзона (С.Н.Х.П), РтсТ, и его темологовы а также весьмужо растворимай ву холодной воду хлорнокистай соль его готорый, и цвойный соли яз мотота (С.Н.Х.С) ХисТ<sub>3</sub>, анадогичны соливітетвучих голимы Ідкихы щеловей Полюму мы дотжны цойустить вы соляхы аптеуществежине галийа гентнаго атома а юга, являющагоги погителемы легух свойствы клиб это мы ройускаемы для прои водныхы аммония. На освойний всего вышеска апнадо мы можемы жидаль это водный чоры свободилю гидрага облеси фенилдизония об деть оодадать сильно ими реакции гидрага облеси фенилдизония об деть оодадать сильно ими реакции Ойы получейся при обработь растворсичени вы воды об жистой соли для вий кисью серебры или сървоблесной соли обривонной волучейный такий образомы растворы дыстватежно имы за инкую щелочимо реакцию и яв началь бешивытейы съвкъ КОН), по досчения явлоторат времени осяждаету смоляства утолья, при чемы кодить разложение.

Возможны двѣ формулы:

 $C_0H_0\dot{N}\equiv N$  is  $C_0H_0N\equiv N-X$ .

Какь будеть доказано вы п 314, первои форму іт должно быті от замо преимущество.

I repark which is as a self was sufferently of the active of the active

и щелочныя соединенія производатся оть последняго.

## Замъщенія соединеній діазонія

313. Миоти замышения соединсьяй пазона вмысть іх общую черту что группа- У, выдыльном изг мелекуны вы виді съсбоднаг азота Органическая хивія. и замъщиется груза он связанногось беззольными ядрома, при помощя одной связи,

При тщательномы измлении этиха регодом уданось во миодихъ едучляхы пайти тъ менент дри которыхт процессъ этотъ идет почти намъжа.

 Замъщевте трупны N тидровситомъ проихоциъ при стояви или пагръзване водикуъ располов се се да соня.

$$C_0H_1\circ N_2C_1 \rightarrow HOH = C_1H_2OH + N_2 + HC1$$

2) Зам Биденте врупнон О-С<sub>в</sub>Н <sub>вез</sub> происходить при кинглени соли діалосоединенія со спиртомъ:

$$C_1H_2N_2HSO_4 + HOCH_5 = C_1H_3OC_2H_5 + N_1 + HSO_2H_5$$

Со шезный свять оказываеть вы высторымы случаямы усторяющее дайствіе на процессы 1 и 2.

3) Замъщенте группы N водородемъ происходить также придъйстви спирта на соди дляюния при опредбленимую условиям.

При этомъ изъ енирта получается атъдегидь

NO.\*C  $H_4$ \*No.1 + C  $H_5$ OH NO.\*C  $H_4$  > No. + HOT + C. $H_4$ O. Supporting p-entries and supposessor a

даеть про обработкі мети говымы сыпутомы двеньшего им давления только сульфобе гоология ки логу, какы продукты замъщения для огруппы водород имы При давления жиз прина в прината влябоферы получается только аг изолеульфоновал ки пота

4) Облибив группы N<sub>2</sub> валалондъ происходить при смънивани раствора хлористато соединеня дазоня съ растворомъ улористой меди въ концентрированной соединен кислотъ (Запуменеръ) или же съ метьимъ мъднымъ порошкомъ (Гаттерманъ):

$$C_6H_6N_2CI = C_6H_6CI + N_F$$

Хл. истав мід или мелкій мі, ньй порощокь дій твують эдісь відровтно, каталитически Можьо предполагать чео вь виді промесуточнаго продужта подучаются сосцинене між, в которос затіми стопа распадается.

Ально ичтыму путемт пры хозит обжени за Сроче для прачатовления бромбеннова съвчанава приготованить сфранки по одефениятального и смешнивост ее сторомо Сроми тако кака. Е а ист то мен и прибанить медкако орошема, то причаст и бромбен оде и выделяется свесонный акит

Зактичение годомъ легко пропухочити при притиванти разтвора стриокислаго фенилдивооня къ подстрътому разтвору годистан мали задел чедк и хаоричтая мъдъ не нужны.

5) Обмань грузны «Уу на цілнь претектеть очень гіадко кри дайствій ціанистых в соетиненій мьта. Растабрь соди діазолія вливлють вы растворы тволной ціанистой соди кадили мьди.

$$C_0H_0 \cdot N_2 \cdot CI + K \cdot N = C_0H_0 \cdot CN + N_2 + KCI$$
.

Эта реанды мубеть большое значене для сивтеза ароматилестлука, слоть, такъ какъ онд даеть ихъ энграты, которые аужно голько обурганть

во Дух и аж вщей стяюто произветт длу, ви в еми возвот, ля от аллия щи чем в получею родукца в одержащим в ву остото жув (1939). Так , явли при одало у 1/2 , яста и фетилиалов, а вроиздор из получал и причтай фетиль  $C_1H_3$  у Следнаговые здва дя моле сулы дистой соли реали уюль со одой моле учой врояодоруда.

Прина —  $N_z \sim$  может, мы так везам предикатими арэманическ туб водородов к тук, вапр дри образотк в сухого х года гаго феницикания в в сухого кин пейоты ты в сухого к года помуны в клучиты в феницикания в фени

$$C_eH_e\cdot N_s\cdot Cl + H\cdot C_eH_s = C_eH_s\cdot C_eH_e + N_s + HCl.$$

314 Нав вышещиве језнато эспо, что соли длазовія имъють боть пое неніе, какъ промежут эчные продукты, для пригозовленія безчисленных элиненій. Такъ какъ оп'я получаются въ аминовъ, которые со своей роны получаются возстановленіемъ питр соединеній, то мы видимъ, съ утой стороны, что нитрирован ароманическихъ соединеній является і й изъ наиболье употребительныхъ операцій, ибо интрогрушца вмъст в амидо- в длазогрушной обмънивлетоя на много ще темныя группы и этемичяты.

Механизм в забытения персчистенных вы в 313, по 1 а стану стыхувных должных тым реаспрують не заполочным дана изы часть получисть кут са остаены Образование беколь и ир дожно бы быть согласны пому возрасию, то студировано сабдующимъ образован:

и образование клорбенвола:

Pedral news count tools thill be expenses about grant

The model to the man of the man

Ho see the opening of the second of the seco

куп-діалосоединеніе;  $\mathbf{C}_{\mathbf{0}}\mathbf{H}_{\mathbf{0}}$  и  $\mathbf{X}$  могуть соединиться другъ съ

апті-діалосоединеніе С<sub>в</sub>Н<sub>в</sub> и X не потуть соединиться другь съ другомъ

Be therefore a start to the term of the te

# C.H.NCN

#### 1.

Order mother with the community of By a chrone which is not also dispersion by the contract of the contract o

Мета печет горозватах и эте печо дет о за меюму га-

THE MENUTED OF COME OF STREET OF THE PROPERTY OF A CHARACTERS OF THE PROPERTY OF THE PROPERTY

Одента в под в руда в от учет на пред на видента и под не на перабле Алинда от пред на видента и под не на перабле на при под не в на перабле чу под не пред на пред

Награммина coordings o some родилах ославить и информетам в для помущим салин из общень решлина общения общення в став и постоя общения общения в став и постоя общения общен

315. Значен е состинений па этих этранизивается однако не долько такими реакцими при которых в освобождаются сба атома азота Напросивь, сущестичеть реакции, при которых в атомы азота остаются въ молекуть. При помощи этих в реакции потучаются также важныя соединения.

1) При дойстви первичныхъ и вторичныхъ ароматическихъ аминовъ на соли дъзония получаются для годи и до соединентя

$$C_0H_1N_2$$
• СГ  $+$  ПППС $_2H_1$  = С $_1H_1N_2$ • NПС  $H_1$   $+$  ИСГ діазовиндобензолъ

Они получаются такъе при дъйсски азотистой кислоты на свободный аниливь эту регудю можно представить себъ такъ что уначата получается гидрать окиза фенилдазопы, кэторый реагируеть сейтась же дальше съ одной молекулой анилина:

I. 
$$C_0H_5NH_4 + HNO_3 = H_2O + C_0H_5N_3OH$$
.  
II.  $C_1H_2N_1OH_2 + H_2HNC_1H_3 = C_1H_2N = N_2NH_1OH_2 + H_2O$ .

фазодмидо гоединения имъють желый двить, кратта дичны и не соединяють съ вислотами. При обработка изопистоп вислотоп на висламъ распорамъ на перем раз изът нь со в диголия.

$$CH \cdot N = N \cdot NHCH + HAO, + 2HO = 2CH NC, + 2HO$$

$$C_nH_0N=N$$
 -HN ( ) H  $\rightarrow$   $C_nH_0N=N$  NH $_0$ .

дівиовиндобеннов'ь

амидоваобецаолъ

-околоры ав выпроходинения ахинории насоты вы партиолодения на опорять столько столько столько дата в пастока на пинака ва оргоноложение Мисти провъсднава ами, взости от выка в самъонъ, представлявать собою инменты (330)

Превращение нализиробего а верменалисталь, а како было бы битего е исприведе, наму хране, яку чегоменех раму. Пер Хъм и 50 1 с. и и и и и тога атт честь о его и серхо да ССС в тогом да связа доменувания вы агране и и и и и пределять количество свободнаго даваживають.

Для тис чести провысти о грепрыение с ядисесто вувсавляе с ядиня листичество вестрым за пред тарент в реанты статься сторы удор с ее ибо усти ная спер и зо весты и сторы уделения пред тов винямновой соли.

2) Съ третичными аминами сози двазени реагрумсть закимъ образомъ, что превеходить съезь по варанолежен ю амина, г. с. получносся амидоазосоединенія;

$$(HN() + HCH_3N(CH_4)) = H() + (HN = N \cdot CH_3N(CH_4))$$
 диметиланилива диметиланиловаобенводъ.

 Су фенодами из присутствие Единху преточен соли дівзонта ава догичныму образомъ дають од ста госо един є нтя!

$$(H \cdot Y \cdot I) \rightarrow H( \cdot H^{3} \cap H = ( \cdot H \cdot X = Y \cdot C \cdot H^{3} \cap H + HC).$$

Изъ оксилобензода получаются тоже счень важные ингменты (332).

### Гидразины.

316. Важивіннять изъ этого ряда свединский является фенцит идразинъ С.Н.NH-NH, о которомь мы уже говораль довольно часто при разсмотрі и в альденидову ветоновъ и сахаровь възвирномы ряду

Онъ получается возстановлениемъ солей пазония Гловъ хлористии фенилдизоний ири смынский ст. въчик неннымъ голичествомъ угористато слова въ солиновислемъ растворѣ длегъ ссливовислый фенилидразивъ.

$$C_aH_aN_aCl + 4H = C_cH_aNH--NH_a\cdot HCl$$
.

долой способ вриготов ение его состоять нь тему, чте спачала соль делония перевозить и и немощи сърнистегослых щелочных волел въ соль стринстен кислеты соль эту возгляющиють гри гомощи щиньомой пыли и уголени энезолы и валонент энияченият ст. созиня кислото отщенияють сульфогрупку;

I. 
$$C_rH_s(N_r) = NaSO_s = C_rH(N_r) + NaC_rH(N_r) + NaC_$$

Н СПЛ= N-80 Мат 2Н= СПМН-МН-80 № соль фенилиндрависульфовислоты.

Iff. 
$$C_iH_bMH_bM(x) Na + H O = CH[MI_bM] + NaHSO_i$$
  
remaringer (\*)

курвиневло отуплянновая и и стмира инижого умемидляюй стоте, ин ступля дмозробого за типутдых онжув чи стал таки дейструп личей

одного изд промежуточных предукловъ. Дестаточно въ раствору соли дызония прибавить кислой стринстокислой соли, затъмъ примънкивать туда же уксусной соли и щинковой пъвли, отфильтроватъ отъ избытка послъдней и обработатъ фильтратъ дъсмищеней солиной кислотой. При этомъ получается удористоводородная соль С,Н,МН•МН<sub>2</sub>-ИСІ, довольно грудно растворимая въ услодной водъ и почти советмъ нерастворимая въ кръпкой соляной кислотъ.

Фенципправить представляеть собон бездитило мастинистую жидкость, бурьющую на воздухь. При оутаждения онго затвердываеть, плавится при 4.17,3° и кинить при 241 при випънии подътобымовеннымъ давлениемъ происходить очень слабое разложение въ кодът дотворимъ илохо.

Энергичным во стансилием фозвилдрамить разлагается на апилинъ и амміатъ (Окистяется отт зрезвыдайно легко. Такъ папр., при тяйстви на него ще гочало раствора мѣди онь цасть воду, дзо ъ и бецволъ. Сърновислая отрето уже при помощи окиси ртути стисляется снова въ соль діазонія, ознако окислене идеть по ботышей части дальше, при чемъ происходить замъщение азота. Фенили гразинь обладаєть всѣми сьойствами основного амина и даетъ усрощо ътисталлизующьяся соли.

Форму на С<sub>в</sub>П «NRNH» приписывается, ги цазию на основани сльдующихъ соображений при обработкъ вторизнате амина азотисто і кис отой получается соотіблетиующий интрозаминть;

Тіри возгавовлено от даеть асиметриный фексилметильнде

пра Именио се игна фенн пидатому. Дънствонать напремь, то вямащается о обът водородная атому в Едагобработы!, этого ватраевато сведипения! годестыму метиломъ получается метильное происведное

$$(10 \text{ MH-MH} \rightarrow (10 \text{ M})) \frac{\text{MH}}{\text{MH}} \rightarrow (10 \text{ M}) \frac{\text{MH}}{\text{CH}}$$

# Соединентя съ непредъльной боковой цъпью. Углеводороды.

317 (  $n_1$  , ) (  $n_2$  ) (  $n_3$  ) (  $n_4$  ) (  $n_4$ 

It is a strate to distinct two properties of the strate of the strategy of th

$$H = U_n H_n C H + H_n C H M_n \Rightarrow U_n H_n C H + G H M_n + H_n G$$

When we recommon the theorem is supported by the state of the state o

#### Спирты и альдегиды.

318 M —

# Непредъльныя вислоты.

319 Напотье важней изы пихь является коркакал кистота С.И.-СН = (Н.С) И — за паучите вы образовань и тотучаекомы базывамихы я вы стирок (свети гера есм жно подучити при номоще реал и Неркина запятат) бенгойный ацьетацы сы хысуспосяе тамы истромы про чемы апирумиту утоу порт сууста стулаты водосимы средствомы:

$$CHC \cdot \frac{H}{O} + \frac{1}{H_2}CH \cdot CO_gNa - C_gH_5 \cdot CH \cdot CH \cdot CO_gNa - HO$$
 kophynan micropa

Ди реал на применения дикомана выполнию и и и и де и и и и делению делению деления общенных выполных общений выполных общеновать выполных общеновать выполных общеновать выполных выполных выпольных выполных выполных выпольных вышения выпольных вышений выпольных выстать выпольных выполь

Коричная кистога можеть быть также подмена длястиемъ хтеристаго беззититела СН «СИС», на уколеновистый изграг

Through the solution of the so

e then the transfer of the fermination of the fermination of the fermion of the

$$(HO_2C)_i \in \Pi_i + O(HC)C_i \Pi = C_i\Pi_i \cdot OH(C\Pi) \in O_i\Pi + CO_i + \Pi_iO)$$
 Resignors area.

Коричьов кас обстриставлимется вы тоякихы и нахы, продво растворяма из хэтодион воды и навшей про 134. Ода обладаеть вефин свояствами тыть сътдвоиног связью от стобладаеть способностью присесциюны и возгаловляеть растворы хаменсова и седы

Струмута с торкута со предвилите два стерстичнуета

Saming the oro, it is all the traction of the top the terms of the second traction of the s

### Соединенія съ изскольними одинановыми группами заміщенія.

320 Прои водиму. Основа и его томо стовь ст прско вкоми групнами замещени и объсно много болородные атомы этих, ут неводородовъ могуть быть камыщены какъ одинаковыми, такъ и различными группами. Въ первомы случав для бензота извъстны гри и вомерныхъ дву- и трехвлубиденныхъ у гомологовъ бензота группы замъщения могуть находитьст цъликомъ или отчасти въ боловыхъ дъпяхъ Такъ напр. мые бумы слъ дующія изомерныя соединенія С<sub>т</sub>Н<sub>к</sub>СІ;

Вы для при при нев польдого корм черка составля и возму в ных в теоретически, изикстны мно м сля довательно (дв.) переды памля большая обласи мы которой мы выосремы тольке наиболье важных

Но и у тьхт пемпотих в соединения жеторыя чтые могуть б гть названы, неціліссобрада батэ бы спреділать в гажете груг ва замілдения для каждаго въ оттъльносте Бубато этого въ компъ отдъла будуть даны обще способы эпретриения положения этихъ группи

# І. Поли-сульфонислоты.

321. По втры в ст. и со вмотогся с. пятщей строй ки летей и во отой темпера, и в чакто ди и присутьрски лета дваленичны по своим вой вой в это уствениться в поработанный такими спессом, асти спаными ота му кот сти устровноготу При продолжи изголя в стары в стары и отработанный поту

#### II. Полигалондныя соединенія

322 могуть облучень примень примем воздъйствием, утора или брома на ароматическо-утлев доролы, Если въ нихт уже есть одинь аломъ галонда, то второн вступающе количество оргосоздинения пелихлој-сили дибром-тбензоть не пучается иль перинитробекаода (328) возставо влењем в постъдующим длазогированием у бълзола удается дальнъйниямъ удорированием заметить веб иссъ атомовъ водорода Такимъ образова получается С<sub>е</sub>СГ<sub>е</sub>, тексахлорбензоть, образов до бенявътныя иглы съ точгой главлени 229. Напроливь у голуота не могуть быть замещены удоромъ вст. водородьне зтомы. Здъст удалось получить только соединения С НСС<sub>е</sub>СС ст. граздороевсотрях оредът и ССГ-сСН-С. Спенз ах торбен за не утора два в какы при повытахи дальнъйнато удорированъв происходятя расшентен е мотекулы Авалогачныя явления мы видимъ и въ жирномъ ряду.

Для приготовление позита в принами вроизведеных гомологовь бен ода межно не проваться (тми же самыми слособами как с примъняются и для получен ч мовота окразила состинног (282) в сти влирим пужно вамусо в вто одучт не в готорени мете возгругова с Пъстичен мературу закиме образомы могучаютем труго стругоми ( Н «ПДС), у с регользу бен виде, С.Н «ПС), у г ристый бен виде, С.Н «ПС), у г ристый бен виде, бен виде, х с ристый бен виде, бен виде, х с ристый бен виде, бен виде, х с ристый бен видения и СПДС), у ристити в дистигоры бен виде, х ориговаю подите произбити телько вы игра, по дучеть х с фомы игра обыкновение теми съд уруг пристетия вебе, виного количества с а 1 сти, ваковет у хвять получить ссединей стива СПДС СНСС го сримуньють оба способа пеовереню

Утористы и бен сплидеро сточка попіне 206 си в рихлорбен силь (точка виньких 21 %) приміняются вы охникі мы видьчи уже, что первый приміняются іля получення бен окоано а вдетида (309), а второй бен описи кистеты (306).

Habling that the conference of the Conference of

не вети роко тый болов, в Олени ислучаются гря в сона в селот на о печени світі хиропремаводныя образують тъ изгламонерных формахь.

### III. Многоатомные фенолы.

так уже кимплено, феноль горалдо тегче воддается д'айствию обще в самы бензоть Енде тегче вкисливтся многоазомные фенолы: много у вегу кълцеличномъ растворф яксяются даже сильными возстанователями.

# Двуатомные фенолы.

323. Ортосоединевие находится во многих смолахь и исить накаг с и провет схина, его межно получить сртавлениемъ съ Бдиниъ каля орто-фенелахлыфоновой вислоты. Ипрокатехные вристалличенъ и легьо растворяется въ водъ сточка пластения 104 г. Его щелочные растворы поль дъйствиемъ кисторода воздуха дълются спачала велеными, а потеми верными. Водный растворъ уже щря обывновствей теми сратуръ выдъляеть изъ раствора а отновивлано серебра свободны металть, хлориымъ жельномь она съращивается въ зеленый цифтъ. Монометиловый ОСН 1

эфира пирокатехина (,H, ОН 2). 1 каяко 1 ъ. находится въ буковой смолъ

Резорцива, метацик ибекаль СДС ОН 1 ОН з

119 г подучается въ техника сътавлениенъ съ адгимъ кали инфениленди

сульф стовей кис илы  $C_i H_i < \frac{\text{SO.H.1}}{\text{SO.H.3}}$  , хаорвое же гьзо даеть темнофиолетовое SO.H.3

окран ивли е брамной вольновым выстех на прибромреждинал, последни кристалличена безпантина не бургета на вездуха и тегже растворима въ водъ, спиртъ и вфиръ.

даю в и гродикона, зарадокенбен, ота дочка выпри просесобени даравлерно то это при обясаем п оск герехонить въ синов С И<sub>2</sub>О при земя отдетт на атома водеретя наобороту послъди и при тоастановления дето таеля пирохимоні. Вельтетне скендя водетановительную свойствы она примывател въ фетограф и кака промынель. Съ аммиакомя сва васта стедния сездия и в примыватель въ вода, в его изомеры легко растворимы въ вода,

# Трехатомные феволы.

324. Пиринелини с.н СОН 2 получается надъванемы гал ОН 3 O I diek dielle die in in in de de date die in noute

$$C_nH_9(OH)_nCO_9H = C_nH_9(OH)_9 + CO_9$$

Ипротаттяль (точк) — пяменя 1 м2 ) вристать неское тыль, тотко растворимое ко вода Вы щелономы растворы она представляеть сильный возстановиемы, тегко пот эщаемы, напр — и с воздухѣ кистороды токрапин-ваясь вы бурый цвѣть» и полому примымет к дря днатызы тажевы. Од нако при этомы окислены получается ври извот фауы обстоятельствахы пемного окисп углеред. Такаж угогребляемы вы калествы проявляеля.

Ф гороз долди г 
$$\tau$$
 о  $H$   $\frac{OH}{OH}$  5, сименричесь и произибенногъ, по-

планется извера сприятах в смоск при спостень из связами вази. Опо кряста, пичень и обранивается угрупымы жейсом из темпын фотеровый цвыть Замачательна реактя ото образовани отгрытах в сперомы, при натравани натриматоковато эфира при чемь гра молосу на послыданно конденсируются, выдаля четые м тему на сипиты и СО:

виртви висов акол при во област в породом в во област в при при породом в во област в при при при породом в област в в постородом в при в

. Typy I:

г с Сы 1 солден и епом, в и котором гра мети с пых а руклы (С $\mathbf{H}_{\mathbf{x}}$  жы превы карбони ами а солде о да о Сы о Сы наявань гри ст, о ге с и мети ле, о м Дъйствительно сы о изв. аго мо о форо жили в может реалирован гыст жак. бр. по на сил и в се с то гри се с ле разграм и и проведижного образует рассия. Съ при са гронь оне все же при слети характерь фе на, тек ота рег и характым в дасти им в дасти гранетогроникованое С. Гдова тели и о г. рег и учети в в лага и навтомер вых в дарах в, именко, как в прои вот ное гексаметилена и как в тригидроксибенволь (П).

Спровательно, флого ленит, преставлен пов видеятельным случеперехода производить этт оставал вы цом во эте е, жерилева только вездстат и толмотукулардат передвижения атмовы во осодоны и рокенныму срупот -

Этама, сбаяе ист л также и то желине ито 141 пработкі фаро поцина со других въспама физика до бълга с реста дома подо ромно, озма, приставные устеродомъ вубло кислорода объясивется ото труг что возороди желизетьсях прушть ва даномертой форму долженъ быть способнымъ замъщаться металломъ (213).

#### Высшіе фенолы.

325. По измонента визмани алучивае и ек опъсий и то и  $C_{a}(OH)_{c}$ , калевое обливене которато  $C_{a}(OH)_{c}$ , образуется при получени калья или вежаны да воздух приобратает везываных вой на «Неор Хим. ... 227). В о мо и опучит, на разлими калья трублими у деро, а сладовательно, у бърга и и и и примой и итета тры водна о село а При в регота зад пливае и им. не ими и приобрата при водна о село а При в регота зад пливае и им. не ими и приобрата представляет сосой стиоски при аттическог госово выщее со висоб су пистик в разлический.

#### IV. Хиноны.

326. Подъ хипонами в ним потъ соединен в, подучаемыя и въ диги, розсывныхъ провяюдинахъ ароматическаго ряда отщен тенгемъ двухъ во дородныхъ ятомовъ:

$$\begin{array}{ccc} C H O & 2H = C H O \\ \text{substitute in } & \text{substitute} \end{array}$$

Простыяннямы хипонемы явънется безгохнаги в яли, короче, хиполь. Онъ полузается при окистении многихы пархироваводныхы

бензова напр. нарадмитофедота СДС<mark>УН. 1</mark> сустовния

товой вистоты  ${
m CH_{\odot}}/{
m SOH_4}$  , нарафево  $(e_{A})$  тьфиновэй кие-

лоты  $\mathrm{C.H.} = \frac{\mathrm{OH} - 1}{\mathrm{SO.H} \cdot 4}$  , не также и при окветения анилизать уроховой светого г

послудий сиз ук получен собругоми от соду семен Ма ужу янджим ито унконь получения также окастениему информацика (323), который со своей стороны получения востанивленемы уни из Изъ вууь уругихы доссибенколовы информация сорто-доссибенова одинежены изы его окисью серебря закже превращиется вы деустопивый училы изы резорцина училы изы

Хипоны по большей части окраинены вы желлый ізыль облідаюль евоеобразнымы острамь запахомы перегоняются (разгламеня са парами воды и обладають окнесительными свойствами Сероеше белехонюма лучше всего выражается ехемой І;

с да формула предполагаеть, че уписы, обладаеть изумя кетонными функци чи и имжеть цвъ двейных ревязи. Его сплиства сагласуются съ этимъ предположениемъ. Такъ, его кетонныя функции проявляются при дъйствии индроксиламина при чемъ сватал образуется меснея симъ И, а потомъ діоксимъ хинона (ПГ).

Присутствіе двойной связи види изы си собности присосдинения; хинонъ можеть присосдинять четыре атома брома. На эсновании вышесказациато хиновъ собственно говоры, вов е не является производнымы бензода, но представляеть собой нара-дикетонъ двимдробен воза (IV)

327 Замічательніе упромі при там стялені моломіно і ріво образівно образів

Of 
$$CO \neq 4H_2O$$
.

# **У.** Полинитросоединенія.

328. Нитрированеми бензода цымищенся скоги ч каслотой при повышенной темисратурі ислучають мет. - газвит робев году кристатиязующийся вы бенцийтных питахъ сы точьой изявленая чес. Такъ какъ онь можеть были вторвани, при помощи гремучей раути то онъ и при-

то многократно интрированных бензелах, ведородные атомы в тубля обладають значительно большен подвижностью в сруждения этомого движностью в которому она нечножна изир, и-динигрофено ри отне они переходить из дижи грофенодь правитробен-

Но же масается нитрогрумнь, то вы орто и парадинитробензолахы от изы нихы подыдыйствемы этитата изи менитата натрия способиа мы замъщаться группама ОСН изи соотвътственно ОСН

Удивительно то, это у ин-динипроботнога чтого обубна не происать. Затъмъ о-динигробен отъ при вщичения съ растворомъ эт иго награ даеть интрофенсть а при направания со чинрговымъ пворомъ аммиака изграни, изъ

$$\begin{split} &C_{_{6}}H_{_{6}} \bigg \langle \frac{N\tilde{O}_{_{2}} \, 1 + Na_{_{1}}OH}{NO_{_{2}} \, 2} = NaNO_{_{2}} + C_{_{6}}H_{_{6}} \bigg \rangle \frac{OH}{NO_{_{2}}} \\ &C_{_{1}}H_{_{4}} \bigg \langle \frac{NO_{_{3}} \, 1}{NO_{_{2}} \, 2} - HNH_{_{1}} + C_{_{1}}H_{_{4}} \bigg \rangle \frac{NH_{_{2}}}{NO_{_{2}}} - HNO_{_{2}}. \end{split}$$

#### VI Многоатомныя амидосоединенія и ихъ производныя.

329 Опи до аучаются возстановлением спол интеросоединский петь беждунавахы произволяется получается такимы образомы легче всего ме/NH<sub>2</sub> 1

Парасос (явелис делью можеть быть получено иль амиралобеновы (315) год сатволять его при вомощь о вытольных конклычай кисты

$$\begin{array}{c} C H N = \stackrel{1}{N_{2}} C H \stackrel{4}{NR} \\ + H_{3} H \end{array}$$

который порт этому даеть анишны в рефененце в учали из в

Оргозрамины исто реагирують съ 1+2-дякстопами, пря земъ возумаются хиноксялины:

жиновеалин в

Многовлемия амидосоединения сходны по своей легьой окисляемости съ многовтомными феновами Многи изъ пихъ окращиваются на воздухъ всяждствіе окисленія.

#### Азопигменты.

330 Азекфонзводных многоатомных в амидесоедизение на заваются авенитментами и произбавичест для вран с ви канен. Они представдають собой азобензовы, водородные адментогорых в замыщены амидогруппами Сюда отлосять также и такия производныя азобензова, вы которых в водородь амущены гидрокензывами или сульфогруппами. Ву да напайшемы мы будемь говорить и о нихъ.

Не в в ограниенные вещества способы огранивыет папи, т е не всь они способны давать ть водовнами ткани окраничный соединены, которых в ведьм было бы удалить грешему или мысьемы свотов или маломы. Только тр вещества которыя сбладають свойствомы прочис соединяться сълганию, представляють собоб ингменты Поэтому имено различать ограниеные соединене отъ ингментовъ. Галь напр. а обензоты окраниень въ ярын желтокрасвый цвыть, по онь все же не инименть. Но осли въ вето ввести группу атомовъ, которая сообщаеть соединению основной или кислотный характеры то солучается пизменть, напр. амидоваюбенногь. В и та з высказать предположение, что красильная способность вообще зависить отъ двухъ факторовъ. При чемъ однямы изъ условий является присутствие опредъленной группы атомовъ, которую опъ

называеть уромофорой Сюда относится догруппа X=X, интрогруппа и другія. Если кром'я того — и это является вторым'я факторомь — такія вещества съ хромофорной группой содержать еще группы NH, SO,H-, CO H- и и ОН, а ук со уром и ы и труппы, то мы имьемь интменть. Прим'яромы такого писмента является амидолюбензоль Интробензоль имьеть уромофорную интрогруппу, но самы окрашеять то вько вы очень слабый желтый цвіть, наобороть питраниланы — ингменты.

331. Во многихъ глучанхъ ил того чтобы окраенть пледкт пверсть или бумату до гаточно в ести их върженър пописниа Такъ какт пинист вачата (или растворент въ нодь во не молетъ бить затімъ отділень отъ воло овъмнисть, то зачите ст темт грен ощ о как и то взитисяв Полому допускають, со пречеть образуеть в со завишми частими ливотнаго или раститеть наго восьна соедиъсти врем соги такъ плименти все да имбот, побевной или гастиний характеръ «Приміромъ молеть служить розанилия».

Нагропивь, вы тру их и стучаяхь ведов та при по тужетти ву та творь цитмента не удерживають его за сест. М силе за менты, воторые милуть выпин закі і штыя на животных в волокнах в слочкы персты не удерживаются на волок нать растительных в мловентая бумага. Постому ссли зужно произвести скрали чане вы такомы случать по предназвачениях для окрасы и кат, пожно стачала вивань боз вывисовт в раз то водогов с вой техня стево, потодины ставироди такъ съ пасментив такъ и съ весь очи Такитете зва пуващи для закрълегия иличеста на волокий называются програвами, смыжновесно по соли слабых в оснований или кислеть напр. Ук. устовистый адеонитий оди овиси жет!за, соедилени отова затъя такчить и т т. Тъань погружается въ ра тверь такой протравы и посль того какт она съ соверженто процитается, че вертиется дляствію высокой технературы высущивается При чом в вышеназванями соли претеривьяють гил очитическое раздение окись четалла напр. АкОНо, или оло вян тал ки лота финспруст и из вотока; и внутри его вт чрезвычанно услко разтробилиом вид а ов. менть соемилен и в нею вызакь называемый акъ т е теpactaging e or atherin katapoe ne soffet alla tige tigneri state da Hilline ith, o-CARRESTED OF THE PROPERTY OF T

**332.** Азопшменты получаются дъяствемь удорыстато діазопія на ароматическій аминъ или феноль:

C.H. N. C. + H. 
$$\longrightarrow$$
 NC(H.)<sub>2</sub> = C.H. N=N. C.H<sub>4</sub>·N.C.H<sub>4</sub>) + HCl x top. gradoning transferring transferring of the constant o

 же этоть атома, стмащева по не образуется патмента наи же происходить только частичное образование его.

patra o dia o el melace o albenera el meno en el min major per el min dia o el melace o albenera el meno el en el par el meno el meno

THE PROPERTY OF THE PROPERTY O

Proceedings of the state and the state of th

бы восцениемы а сильных в или фенальных группы, особенно при повышены молеку прыло васа цьыт длям переходить черезь оранжевый и красным вы розеттии и голубой

Ниже дано ы стое описане изкоторых в азониментовъ.

$$H_{\bullet}N \cdot C_{\circ}H_{\bullet}N = NC_{\bullet}H_{\circ} < NH_{\bullet}'$$

получает я разонируванием от и гранцы МІ провиденциянна и дляствемы получените зостиненте разолить во слом мена и чтого зелявания.

AR OVER PARTAMENTAL LICENS RELATED SCHOOL PARTAMENTAL PARTAMENT OF A PARTAMENTAL PARTAMENT

Гелтантинъ, диметиламидоазобензоледыфоновая кислота, получается при смъщивания воднаго раствора сульфомислоты фениздіалония съ содиновнелой солью диметиланилина:

Въ качествъ цигмента онъ позти не упогреблается по его патръевая соль употребляется въ качествъ индикатора при титрование цвъгъ тъповъ Называется эта соль метилоранжемъ

Резорциновая желть представляеть собою дюкепазобензолсульфоновую кислоту:

и подучается изъ резориала и суньфокиелоты больнующи

Азодитменты при свльномы возстан влен и отоымы и содиной кистотой разлагаются на амидосостинения. Такъ папр, амидоазобсизодь даетъ при этомы возстановлении аниллять и р-рениленциамины

$$C[H_s] = N + H_s \cdot NH_s \rightarrow C[H_s NH_s] + C[H_s + C[H_s]] + C[H_s] + C[H_s + C[H_s]] + C[H_s] + C[H_s]$$

Въ этомъ возстановления мы имъемъ одне изъ средствъ опредълять строение а юпигмента, а слъдовательно и способъ его получения.

Ести бы мы захотьли опредение строеще и споробы водучения черни Висмарка, то при воз таковлении словомо и соляной кислетой мы получили бы разное колосе тво молеку вы да и трымии собензода. Гакъкакъ расщениемие молеку вы промеходить по двояном связи азолучаны, то изы этой реакци мы прежде всего вывели оы сладующую формулу пытмента.

На элопали атого магальномий бы делье что питменей и зучаотся далетированемы орган амирарущим вы молеку, дамидобень ва и дыневлемы приченнало далоновато соедивения на футую молекуту диамидобеннота какы это дано уразлочемы изсколька калие примесле Висмарковской черни).

При обработав крытей а этвой кистопы съде удается пробляети полное раздолену азопитментовы и ры томы галь (то могуть бать получены служащи всучными матеры томы назосоеты ещи вы чистомы видв и введеные вы азопитменты группы нь вил и алгропровазацияхъ

$$N(t) \in H_t \cdot N = N \cdot t \in H_t \cdot 0 \in H_t + 3HN0 =$$
  
=  $N(t) \in H_t \cdot N \cdot N(t) + t \in H_t(N(t)) \cap H_t + 2H(t)$   
взотновиемий діалоній

#### VII Многоосновныя вислоты.

335 И шбольшее жачеше изъ многоосновных ароматических кисдоть имфють кислоты двуосновных онф носять названіе фталевых в
ислоть (производимое ответов) нафталинь, изъ котораго получается
одка изъ нихъ). Теоретически волуожны три изомера, изъбетные въ дейстоилельности. Какт, изъ всёхъ многоосновныхъ кислоть, изъ флалевыхъ
кислоть можно измуни неперальные и кислые эфиры и соли в закже
амяцы и амицокислоги. При перстоикъ съ и цестью онф дають бензоль.

#### Фталевая кислота.

девой кислоты Ее получають оди невимь таких ароматических углеводородовь, которые содержать дві боковых в ціли вы оргоположеній, или им их производных съ групнами заміщення вы боковых в цілихь. При этомъ замічательно то, что уромовтя кислота не годится для такого окисленія, такъ какъ она ціликомъ "ежигаеть", т е, окисляєть въ со, и ів.О такія оргосоединенія Поэтому употребляють азотную кислоту или хамелеонъ. Технически фталевая кислота получается въ настоящее время для фабрикація пициго въ большихъ котичествахъ окисленіємъ нафталина (380); для этого послідній нагріваюті сь очень прішкой сфрной кислотой, Фталевая кислота представляєть собой кристаллическое тісло легко растворимое въ горячей воді, спирть и эфирь Ел точка плавлення не опреділена точно, такъ какъ при напрівающі фталевая кислота тегно тернеть воду и перехідить въ фталевый антидридъ, во опонощися въ формі, прекраснькую длинькую игть

336 Нужно было оглувать, что при д иствигнятих ориетаго фолформ авалолени образованию хазраницувдскы цругихы кислоть, получится хазраницувдскы происходить. Х оразверений сост

ги урыды фаллеконы ястоты, мьеть строене СП, SO, такь цакь

при авбетын бен соът и утори его талюмыны получается соединение строения

$$C_0H_4 \underbrace{\overset{C}{\underset{C}{\longleftrightarrow}} \overset{C}{\underset{C}{\longleftrightarrow}} H_5}_{C_0H_5},$$

фізалофенонъ, который можеть быть получень отщеплениемъ воды иль трифениях арбинальдарбоновой кислоты.

$$C_{\varepsilon}H_{\varepsilon} \stackrel{C}{=} C_{\varepsilon}H_{\varepsilon} \stackrel{C}{=} C_{\varepsilon}H_{\varepsilon} \stackrel{C}{=} C_{\varepsilon}H_{\varepsilon} \stackrel{C}{=} C_{\varepsilon}H_{\varepsilon}$$

грофе выкарбивольарболовая кы дога

фтьлофе опсы

Затемъ въ пользу давного строения удорангидридовъ фладевой кислоты служитъ тотъ фактъ, что при возстановлении (напр., при помещи амальгамы натряя и воды или цинка и соляной кислоты) получается, путемъ замъщения атома удора водородомъ флатидъ, строение кого-

торыго выражается формулой  ${}^{t}_{a}H_{*} \overset{C}{>} 0$  ; это вещество не даеть типич-

ных реакцій альдегицовь, оно неспособно, напр., соединяться съ кислыми сървистокислыми солями, при обработкъ растворомъ эдкаго награ оно переходить въ оксиметилбензойную каслоту

$$C_a H_4 \left\langle \begin{matrix} CH_2 \\ CO_2 \end{matrix} \right\rangle + \frac{OH}{H} = C_a H_4 \left\langle \begin{matrix} CH_2OH \\ CO_2H \end{matrix} \right\rangle,$$

откуда ельдуеть, что фталидь представляеть собою тактовъ С  $11\sqrt{\text{COH}}$ , какъ этого можно было бы ожидать, если бы фталевый хлорантидридь имъть формулу С  $14\sqrt{\text{COC}}$ . Фталидъ получается также возстановлениемъ

ангидрида фталевой кислоты водородомъ, при чемъ никкель служитъ катализаторомъ.

337. Кистородь одной карбонильной группы фталеваго ангидрида можеть быть замъщень еще и другимь путемъ. При нагръваніи съ фенолами и сърной кислотой получаются фталенны:

$$C_{e}\Pi_{e}$$
  $C_{e}\Pi_{e}$   $C_{$ 

ангидрицъ фталевой кислоты.

фенолфталениъ

Простайнимь представителемь филленновы является фенолфталениъ. Онъ представляеть собов желтый порошекъ, которыи (соотвътственно его фенодьной функціці растворяєтся въ щелочимь жизокорожи ез великолъннымъ краснымъ цизтомъ, опъ служить чувствительнымъ мидикатором в не в де в к. д. в подтоми в же в стиров дин ф та ления драктерма великольнияя в сильная флуоресценція его щелочныхъ растворовъ, благодаря которой онъ получиль свое назваще филу осрес цен на. Такъ какъ по этой флуоресценции можно открыть даже следы этого вещества, то образование его служить чувстветельнымъ реактивомъ, какъ на фталевый ангидридь (и на фталекую кнелоту), такъ и на резорцинъ. Для этого нужно только резорцииъ и фталевый ангидридъ нагрѣть вмъсть до 210°, при чемъ стрная кислота прибавляется въ качествъ водоотнимающаго средства. Дъйствіемъ брома на флуоресценнъ получается тетрабромфлуоресцениъ Съ. H. O. Вг. Ка. извъстная подъ названиемъ возина великодъпная розовая краска. Структура фталенновъ устанавливается по ихъ превращению въ производныя трифени іметана.

При получении фенолфталенна получается въ качестве поссчено продукла нералиоримое въ Адкихъ щелочахъ тіло, которое по нямсканиямъ Мейера имтетъ формулу:

въ которой, значитъ оба фенольных в остатка своими ортоположеними конденсировались съ Бталевыми ангидридомъ. Это соединение, названьое фородо и о и въ

что многія содержація это ядру вещества флуоресцепрують. Такъ і пуоресцепнъ, какъ она доказаль, представляеть собсю діскенпроизводное флуорана оформула 11) См. такжи п. 376.

имбеть значение для синтеза первичных аминова, въ которыхъ залальныя группы замъщены водородомъ.

Его получають пропусканием сухого аммика череть вагрытый фталевый ангидридь. Его имидики водородь спреобень вамбираться металюмы; такъ, навр., при при пваны благо каки къ спяртовему раствору имида выдъляется его ка исвое сосдинени. Гели на этоть фталимя дъ-кали дъйствовать талоидомь, то металиь дамыщается предывшымы радикаломы; изъ продукта этой реакция кислогы или блия щелоги при пагрывании отщенляють первичных аминь, совершение свободный отъ вторичныхъ я третичныхъ аминовъ:

$$C_0H_{\bullet} \stackrel{CO}{\underset{C(1)}{\nearrow}} NK + BrC_5H_{2B+1} \longrightarrow C_6\Pi_4 \stackrel{CO}{\underset{(N)}{\nearrow}} C_7H_{2B+1} \longrightarrow$$

Фтадимидъ-вазій

 $COOH + NH_2 \cdot C_0H_{2B+1}$ .

Тами же реакцій можно производить съ предъльными зам'ященными галондопроизводными, напр., съ бромистымь этиленомъ СП Вт СН<sub>2</sub>Вг, при чемъ получается бромисты й этиламинъ Н<sub>2</sub>N•СН<sub>2</sub> СН<sub>2</sub>Вг; съ этиленбромидриномъ СН.Вг СН<sub>2</sub>ОН получается оксіэтиламинъ Н<sub>3</sub>N•СН, СН,ОН.

Въ вить примера можно с це уломинуть о снитез в орцити на (200). Калій галомидь заставльють театпровать съ Сромистым в триметолеком в

$$C_6H_4 \underbrace{\begin{array}{c} CO \\ CO \end{array}} NK + BCCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br \ \Rightarrow \ C_6H_4 \underbrace{\begin{array}{c} CO \\ CO \end{array}} N \cdot CH_4 \cdot CH_4 \cdot CH_2Br \,.$$

Продукти тей реакция «брабатывають ватроевой солью эти (мало товей кислоты, при чемъ получается:

$$C_0 \Pi_* \underbrace{\langle CO \rangle}_{CO} N_* \cdot CH_* \cdot CH_* \cdot CH_* \cdot CH_0 C \theta_2 C_* H_6 \theta_2 \,.$$

вк этом в соединения третичный этом в водорода напечатальний лирным гицифтом од можеть быть заміщень бромом г. Осмативандсків и отде аленем с. О., подучають

$$\mathbb{C}^{\theta}H^{4} \underbrace{\mathbb{C}O}_{\mathbb{C}O} \mathbb{A} \cdot \mathbb{C}H^{4} \cdot \mathbb{C}H^{4} \cdot \mathbb{C}H^{4} \cdot \mathbb{C}H^{4} \cdot \mathbb{C}O^{2}H$$

Заимы Срем намещается XII, при напривание ст воднымы амміаксмы. Послі дующее наприва лестью цент провошном со якой кислотой приводить ки портити в у

339 Гутеверфъ и Въснъ-{орнъ нашти, что придъйстви аммина на уторани пърцъ фтилевон кислоты получается о-цта и бенъой в ил кислота С И  $\frac{\mathrm{CN}}{\mathrm{CO}_2\mathrm{H}}$  . Чо образовани можно объястить при допущения промежуточнаго и золумида филевон ънслеты.

Хоти этотъ изончидъ фталевой кислоты и не могъ быль выдъленъ сама, но дъйствиемъ первичныхъ аминовъ на хлоранги циклъ фталевой кислоты удалось получьть продукты его замъщения

# Изофталевая и терефталевая нислоты С Н,(СООН) (1,3) и (1,4).

340. Из офта свая кислота получает локя ленемы метак и лок и обработкой ко офранд авотой колоной О а трутно растеорима вы воды и можеть образовать ангидридовъ.

Терефітання каслота полчасть меду посми, за окинена терпезаливаю и за возвіть від і пота бозглочна пом возача Праговік повенность запеди ока зе навител и выголе спусть разполив ди виголю температурів. И она не дветь вигидопдовъ,

#### Кислоты высшей основности.

341 Пяв'ятта три гера, непта и гексикарбоновый кистоты Ит тихъ вастутиваеть перимати гексакарбоновые и триговой клило и ота такъ какъ ота отеръптов въ и е ово и к ки и в истовой клицат в примощенов въ пас ахъ бъра о уга. Метовий клие с пред такъ стъ се'ой а миниченую объмей интивей кистотъ С  $O_{12}, Al_2\rangle_3 + 18H_2O$  от обра четь кна ретиме остатря Метинова кистота получает и оки то темъ през сео уси хаме фоломъ въ ще очновъ распорт Ола кристализме си въ игтахъ те ко ра гвъримъхъ въ стирт и водъ. По и въ развили оса от ценляеть дил мо честа СО и в и моге ули  $H_2O$  и при сомъ превращается из ат идръть то соме — и то в й к и с лот и

$$C_aU_1$$
  $C_0>0$   $\frac{1}{2}$ , respect the property of the property of the property of  $C_0>0$   $\frac{1}{2}$ , respectively.

# Соединенія съ неодинаковыми группами замѣщенія.

# Комбинаціи съ сульфогруппой.

Галондопроизводныя сульфокислотъ

342. Зужь сябдует упоминуть о сромбол но унь говов ну в кит голах г, которы дв сплавлени св возна кати вст тря грепрацаюмо възробран в Сан солони Запись чы имбемь о инь навлеем о ихъ глумень ко са грузь а теленесть ва мъсго до ой, которую опалимо илучть далеше мы уплина опполновью случаевъ такого рода.

# Фенолеульфоновыя кислоты.

343. Орто- и парафенолеу парановын кислоты получають растворепіемь феноловы вы крізикон сівраой кислоты. Метакислога получастся свлавленіемь съ Бдкима кали ш-бенголдису пьроповой кислоты. Ортокислога обладаеть способностью детко переходить зъ наракислоту. Фениль сульфурируется гораздо лече облаза, объ кислоты получаются уже при обыкновенной темисратурь изы фенола и кислоты.

# р-амидобензолсульфоновая кислета

344. получается изгръваниемъ анилива съ дымущ йся сърной кисдогой; она (какъ и изомеры) илохо растворяется въ холо (ной водъ. Основныя свойства анилина сильно остобляются вступленіемъ въ ядро сульфогрупны, такъ какъ это амидосоединение не можетъ уже давать съ кисдотами содей. Напротивъ, сульфогрупна образуетъ соди съ основаниями. Сульфаниловая ъпслота, в† розлю, представляеть собок впутрениюю содь

При сплавления съ Единчъ кали арогивъ ожиданя получается не амидожноть, а апилинъ Овислениемъ хромовой кислотой она переводится въ хинопъ.

При вливания смѣси водныхъ растворовь судьфаниловокислаго натри въ разбавленную сържую кислогу выдъляется р-сульфовислота фени дражина въ выдѣ трудно растворимом въ водъ внутренией соли.

Это соединение имбеть большое значение для приготовления а зонигментовъ; см. геліантинъ (334).

# Сульфобензойныя кислоты.

**345** Имидъ оргосульфобензойной каклоты СП,  $<\frac{50}{(1)}>$ NH, изкъстеный подъличенемъ сладърина, вслъдствое своего чрезначлайно сладънго

вкуса употребляется иногда, какъ суррогать троствиковаго сахара: онъ соверяющи) недитателень, по въ 500 редъ стаще постъдняго. Такъ какъ при испосредственномъ сульфурировани бензойной кислоты получается потли исключительно метасульфобензойная кислота, то этогъ путь неудобень для получения сахарина. Поэтому исходять изъ толуода, который при обработать хлорсульфобовой кислотой SOДICI даетъ смъсъ галондовицидридовъ пара ставнымъ образома) и оргоголуолсульфобивыхъ кислотъ Пль этого тазоплоянициција оргосуньфобисть ты получается сульфамицъ, метильная группа кон рато окислиется затъмыхаме неопомъ въ карбоксиль. При пагръвани этотъ продуктъ окислення очень зегко отдасть 1 моз възды и переходитъ въ сахарниъ:

$$(^{\circ}H \cdot CH) \rightarrow (^{\circ}H, \frac{SO_2C_1}{CH_2}) \rightarrow (^{\circ}H, \frac{SO_3C_1}{CH_1})$$
 толуоль жлорания, ортотолуолсуль сульфамиль.  $\rightarrow CH_4 < \frac{SO_3C_1}{COOH} \rightarrow C$ 

Сахаринъ представляеть собою былый кри таллическій порошокъ, труднорастворимый въ холодной водь и тегко растворимый въ спиртъ и эфиръ. Присоединениемъ молекулы воды очъ переходить въ не имъющій сладкаго вкуса о-сульфамидь бензойной кислоты. Въ Германіи фабрикація сахарина находится подътосу дарственнымъ контродемъ и употребленів его разрышается тодько по рецептамъ врачей.

# Номбинаціи съ галоидами.

## Галондофенолы.

346. Прямымъ удорированісмы фенода получають о- и р-упорфеноды, которые получаются изы галондонитробензоловъ возглановлениемъ и нослъдующимъ цазо прованиемъ. Они облазають рѣзквую занахомъ. При силавление съ ѣдымъ кали ихъ галондъ можеть быть замѣщенъ гидроксильной группой, при чемъ однако не всегда получаются сооткѣт-ствующи гидроксильныя соединения. Кислотный удрактеръ феноловъ при вступлении галонда еще замѣлно усиливается, вапр., граулорфеноль вытѣсняеть уплекислоту изъ углекислыхъ солей. Мы видѣли (284), что присутствие гидроксила въ бензольномъ ядрѣ значительно облегчаетъ замѣщене атомовъ водорода галондомъ. Между прочимъ юдъ можетъ вступать въ реакци замѣщеня то нью тогда, когда въ растворѣ находится окислитель для окисления образующейся јодоводородной кислоты, такъ какъ послѣдняя можетъ съова отвимать атомъ юда язъ јодфенола.

# Галоидобензойныя кислоты.

347. При непосредственномъ хлорирования бензойной кислоты получають метасоединение. Послъднее можеть быть получено также дазотировањемъ соотвътствующихъ амидосоединений, олень удобный путь для получения галоидобензойныхъ кислотъ. Действие РСъ на оксибензонным кислоты не приводить къ хоронимъ результатамъ. Нарахлор- или бромосъзойных кислоты получаются большей частью обислениемъ соотвътствующихъ галондопроизведьяхъ толучаю.

Макь а слъдовало ожидать, вистотный своиства бензолюн кислоты усиливаются введенемь галонда, что доказывает и возраставиемь посточинов (константы) диссоцици К. Ж.для бензойной кислоты равна 0,006, для о-харбензойной — 0,142, въхдорбензойной - 0,0155 и ръхдорбензойной — 0,0053 Отеюда видно, что атомъ хлора, нахедиційся въ ортоположения, оказываеть изибольшее влачие, параатомъ хлора - наименьшее, тогда какъ величина К. метакислоты дежить между объими другими (для о- и ръкислотъ).

О комбинациям съ сульфогрупной см. и. 342.

# Комбинаціи съ гидронсиломъ.

# Нитрозофенолъ.

348. Это соединение реагируеть въ нѣкоторыхъ случаяхъ такъ, какъ будто бы оно имъетъ строение  $C_0H_1$ , тогда какъ способъ его образования изъ хинона и гидроксиламина указываетъ на строение  $C_0H_4$ .

Онъ получается также при дѣйствия азотистой кислоты на фенодъ и Фдваго кали на пытрозодиметильниць

Никровофеноль (хинововсимы апслотично другимы оксимамы образуеть соли съ основаніями.

$$C_{1}H_{2} = C_{1}H_{1} = 0$$

$$ON = \frac{N \cdot H}{OH} + HOH + HO \cdot HOH = 0$$

Онъ представляеть собой безцвътныя иглы, быстро бурьющи на воздухћ, при окислении и возстановлекии реагируеть, какъ нитрозофенолъ, давая при этсуть соотвътствению интрофенолъ и дмидофенолъ.

### Нитрофенолы.

349. Большая легкость, съ которой вступають въ реакции замъщения атомы водорода бен отънаго ядра феноловъ въ сравнения съ соотвътствующими водородными атомами бензоль интрируется только при дъвстви концептрированиой азотной кислоть. Тогда какъ бензоль интрируется только при дъвстви концептрированиой азотной кислоты, о- в р-нитрофенолы получаются при обработкъ фенола разбавленной азотной кислоти на холоду. Оба изомера разувляются перегонкой въ струъ водиного пара, такъ какъ при этомъ перегоняются только оргосядинены, м-нитрофеноль можеть быть получень изъ м-нитрани писа переходя черезъ длазосоединеня. Изъ о- и р-нитрани писав убистиемъ бъдкато жали можно примо получить питрофеноль изъ м-нитраникима феноль не получается.

$$NH_{NO_0}$$
  $R$   $NH$   $NO_0$   $NO_0$   $NO_0$   $NO_0$   $NO_0$   $NO_0$ 

Изъ этихъ редиций снова видно, что подвижность группъ замъщенія въ бензоль сильно увеличивается въ присутствін ибсколькихъ группі по сравненію съ однопрои водными. Въ нитрофенолахъ кислотный характеръ фенола усилень, всё они разлагають углекислыя соли. О нитрофеноль см. п. 328.

350. И въстића нимъ митро вено томъ является пикрии звая кислота, тринитрофенолъ 1, 2, 4, 6:

Она получается изъ различейнихъ веществъ какъ инетъ, кома, инерсть, смоты, ани инъ, инциго и т д при финстъл концентриванном ангиона, смоты, для ен приготовления фенотъ растворяютъ въ ървавон сърной кистотъ и вносять этотъ рестворъ осторожно, маленъвнин поредини иъ вранкую азотную вледоту (уд въсъ 1,4). По окончания спачтла бурной реакция смъсъ пагръвается еще иъкоторое время на водной блив. По оудаждени выкристативовывается инкринован вистота. Она не поддается дальнъйшему интрированию, т е, представляетъ собою к о и е ч в ый продуктъ дъйствия азотном кислоты на фенолъ. Этимъ же объясивется только что упомунутое образование ся и тъ оченъ различныхъ веществъ.

Чистая шикриновая кислота въ твердомъ состояни имфетъ очень слабый желтоватый цвътъ, тогда какъ ея водные растворы обладаютъ яркимъ жеттымъ цвътомъ. Такъ какъ она какъ сильная кислота сильно юнизируеть въ водъ, то эта жеттая окръска принадлежить авнову. Пикрвновая кислота илохо растворяется въ холодной водъ и не перегоинется съ водянымъ паромъ. Она илавится при 122 и взрываетъ при быстромъ нагръвании.

На основания следующихъ реанций инъриновую кистоту можно сравнить съ карбоновой РСГ заувщаетъ ти прокситывыя группы уторомъ получается тринитроудорбен одъ (удористый пикритт)

который обладаеть своиствами кислогнаго хлораопидрида, такъ напр, горячей водой онъ разлагается на солимо и пикриновую кислоты и сваммакомь даеть амидъ пикриновой кислоты (пикрамидъ) СН f(NO), 2, 4,6. Изъ серебряной соли инъриновой кислоты (инкрата серебра) и годистато метила получается метиловый эфиръ, обладающий свойствами сложнаго эфира при кинячения съ кръпкими бърми щелочами онь обмыливается, а аммакомъ превращается въ викрамидъ Эти факты показывають ясиће всего, какъ увеличивается подвижность четвертой группы присутствиемь трехъ вигрогруппъ

Инкриновая кистота образуеть хорошо кристадли ующиев соли желтаго или краснаго двъта, облазающия в рывчатыми сконствами. Калевая соль грудно растворима въ водъ и также, какъ аммониная, сил но взрываеть при удар! Сама кислота при этихъ устовияхъ не взрываеть Если принамать до гое время неоодъщими дожми св калевую соль, то она индываеть желгое окранииванее соединительной болочки глазь и в сл кожи.

Highinoran isclota of payers noted injoin comment, is notifind anomalisaecrimic being that the hamp, comments of the configuration of t

Пикриновая кислога обыки венно вз видт ел аммонийной соли, которая не даеть твердых остатковт при взрывь, употребляется какъ взрывилтое вещество. Затамь ода приміняется въ качества пигмента такъ какъ она окраникаеть шеткь и шерсть беза програвы въ прекрычный желтый цвъть.

Сти | в ато в с к а с эта  $C_{\epsilon} R \Big\{ \begin{array}{l} OH \Big\}_{\delta}$  , реглавате т слов враги 1 в интрировае аго иск ибе изма (ста в мата и в оез рил т и хото пой азот об киедота в образов в талже при облетия иле и изма и выпорат вого и и и пофеку, три мет — оричному и бити и дото и в везила восторет бита в гета рын овуч вистоту и по поме — дачел и и исхо и и в бал вайне тегра и посо чийе иля в котором — одга и и розу и и да в и к подвеста, что у не гра и вы воды обма, явается у с здров и в да в и в получее стетија и поза у ли осъ

### Амидофенолы

351, получаются при возстановления изгрофеноловь. Каслотый угрантерь ихъ очень ослаблень, такъ какт они вездають соединеный съ основаннями, а только съ киелогами. Амидофенолы, криста инзующиеся въ бездвътныхъ листочкахъ, окиеляются въ свободномъ состояны уже имелородомъ воздуха, что видно по ихъ осмолению, соляновислым соли ихъ устоящивъс.

Параамидофеноль приготовляють преимищественно электролитие чимы возстановлениемы нигобердольных описломы растворь (302).

Преточный рактворъ развидофенна быстро окращивает в ви тем сый цвы, в но его можно сохран, то вы присуттвия сфицительная сперия Такопра твори являет сорошими рот прафическимы проявлениям и вы приови вывістен воды названиемы родинали.

Яюмьерь пансты аботорые общи равла като, ямь тольных делево рать арометические вещества для то о, чтобы остефот срафии кник проявителями. О в тапр неказать что аки, вещества должны остефите или ибост в глуров ильных и ама ихъ группъ оди по ме этей иф по отной изъ тихъ облага долги. Затфии замен чти насъ въ амилой тики и втилностивной группъ замещений двукъ веняименныхъ группъ.

Прэнавод останицофитота, также ташеджее сбы примывене, прэм тавия- е. в. с бою в петия- р- ) е и стыди ть  $C_6H_*$  сметуна (вцетамидолринисциое  $NH_*C_2H_1O$ 

фенетола  $C_cH_a\cdot OC_2H_a$ ). Отватрими инстентивань медикаменть подывазмания, с венацити на Поды названия амидом а извистны вы продажения истипациона объекты растворы дламидире юла 1, 2, 4

### Оксикислоты.

352 Важныйшей изы ароматическихы о авьов госо является извыстная поды изывайемы с адицидо в ой оргооксибев волиля кистота

$$\mathrm{CH}_{\mathrm{CO,H}} \frac{\mathrm{OH}}{2}$$
 . Она подучила свое название встъдствие того, что со јер-

житея вы е а лиципъ, глюкозидь, содержащемся въ лубь и застыхъ ивы. При гидролизъ опъ распадается на салителинъ и глюкозу.

$$C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_7H_8O_2 + C_6H_{12}O_6$$
. саличения гликоза

(здитенны представляеть собою сырга, соотвыствующий салицидовои каклоть, въ которую ота можеть быть керсведень окислемова.

Салицивая кислота находитея въ видъ метиловато врада и фирномъ маслъ (saultheria procumbens изъ которат) кислота добывается для терановтических цвлей сще и те бръ затъмъ се можьо получить сила влешемъ о-крезола съ Бами кали и перекиско (вища иъ каместив отлилители:

$$C_{\rm e} H_{\rm s} \rightarrow C_{\rm e} H_{\rm s} \sim C_{\rm e} H_{\rm s}$$

Однако технически ее получають го способу Польгое, улучинсьному Пипттомь, именно нагръваниемъ фенодята патры съ углекиелотой възакрытомъ сосудъ до 130°.

Если фено тто датры подверсям в 14 п выс м техы лоты при объевоветами • рамут и поть давлением и около 1, агм , 1 у л, го образуется гат девая со по фенизоуглениелоты:

$$C_nH_sONa + CO_s = C_nH_sO \cdot COONa$$
.

2 - 1000 - 10 continuous presentablem elected a positional aposentate position of the elected at order to the elected at the elec

• If  $C = \frac{ONa}{O_2H}$  , the sid within the first then the service or the orthogonal of the service we have determined by the property consumers as only decreased and the service of th

$$C_e H_e < \frac{ONe}{H} + CO_s = C_e H_e < \frac{ONe}{CO_s H}$$

яте вно, редукть г. геак, по эть част и с канада образова аго с эть прима то образова в то образова в то образова в потами он даеть сдинительно ки но с

Садици тован і дестота в недставляеть собою від истал ическо, друднорастьоримым вы холодиой водь порошовы съ точкой има вены 179° При осторожномъ награжание она во поямется, а прясбыстромъ расщелляется на феноть и углекиелогу Бромили кота вызываеть осадокъ состави С. П.Вг. «ОВг. Уторное жетью учеть вы спиртовомы растворы фюдетовое обранивание от илие объ фенола, которым въ синртовомъ растворъ не окранивается у срвымъ жельюми вы рюдетовым цвыть в води рас-Book Caurull tobell Kicatory annulity, ca libertroson belon, to bundatera

основная ка выцевая со в. СН, Са такъ какъ и омершья оксибен-

зойныя кислоты не дають такого осатка, то стар мы имжемъ средство отділять оть инхъ салицинство кислоту

Салициловая ки иста преиятетялеть брожению и гијению и веледствие этого примъняется для консервирования пищевыхъ веществъ, напитковъ (пива) и т. д. Однако она не совстмъ безвредна. Ев патриевая содъ

тикъ же, какъ ся ацетильное производное СеН. СО Н . извъсъное подъ названиемъ а с и и р в н а, примъндется въ терапів, какъ внутрениее средство.

При награвания до 220° она отщепляеть углекислоту и воду и нереходить въ фениловый эфиръ салициловой кислоты

$$c\,H_{c} \stackrel{OH}{\sim} + c\,H_{c} \stackrel{Ho}{<} \frac{}{c\,\overline{o}\,H} = c\,\theta_{g} + H_{2}\theta + c\,H_{c} \stackrel{OH}{<} \frac{}{c\,\sigma_{c}\,\sigma_{c},H_{c}}$$

Постыний подътванием в са то га примлинет и вът терапи при ревмати мен сустововь певральна и проч.

Меть и горозк посталя явки толы не данть окразиванизь halop can be also thank to any become as fupremate out to pre-troppinal

# Діокенкиелоты.

353 Иль явуг стыроть на ворь протокат сувновую кислоту

 $CH = \begin{cases} CO, H & 1 \\ OH & 3 \end{cases}$  . Боторан получает я иль многихь смессь епиньтехнень ихь

съ 1 дямъ кази. Същенически се подучноть нагръванием пирочатехниа. Ch Arge at this grandings, of the pero, by the letarghety could be a large introping ere final of each an erragooder property of the first расть рима зетко она востаноглатт аммачили рестлора серебра, но не ROSELOPPEDE METORIA DO PROPERO, ENT. BL. COMP. AND GOODAND PERSONAL and the called our of the contract of the cont подучается жасное за пиньание, когорое цл. прадявание разбавленнято

раствора соли пріобратаєть голубой эсті нока и лавонець переходить ыз красный цвать.

## Гріоксин келоты

354. Пывстивнией квелотой этого рода является галдовая вис

лота 
$$C_{\rm e}H$$
.  $\left\{ \begin{array}{l} {\rm OH} - 5 \\ {\rm OH} - 4 \\ {\rm OH} - 3 \\ {\rm COJH} \end{array} \right\}$  , которая находится въ китайскомъ чав, въ диви-

циви и вы прасильномы кожевник, Обыкновенно ее получають иль таниина кини-спемы послырято ть разбавленными кислотами. Она кристалиикстся вы тобыма, исталь, детко растворима вы кинищей воды, при натрываюн терлегы (О, и переходиль вы ипрогаллолы (324), возетановлисть соли золота и серебра, выдыми свободный металлый даеты съ хториями жельюмы черно-голубой осадокы. Накы и ипрогаллолы, она окрааливается на водухы вслыдствие опистем'я вы бурый цвыть.

завловая кие та уматт в г приготевления изтичь Раствореннай въ вод завловая кие та уматт в г пропотевления изтиче в готорый содержить в выбот, и строй кистот 10, да к и отменат о и и бяза в в отсутствии той ки логы довольно бы тро жи листо и струст ке дисть ст талловой кистой ки логы довольно бы тро жи листо и струст ке дисть ст талловой кистой четий и той о а окт, то обистей в в при утствии небольшого к личет та то та при идет чрезамичани медолино Однако когда раствор в перстава бума у, то свободил кистота с бира инауст в соле дащимся в т гост то дети и при вы вети и дети при напечения черыма в та бума у Вел детве этого ли и при вы вети и д тактей прио черными тога как в месь растворов в са в судоро в и га ла вой ко оты образи на тотько в в свайий бурый цвът. С и в выже ласько каже са точно сприна в тоть что чер ила тря в таллору прибавляють немно о индиголории в такое что чер ила тря и таллору прибавляють немно о индиголории в такое что чер ила тря и таллору прибавляють немно о индиголории в такое что чер ила тря и таллору прибавляють немно о индиголории в такое что чер ила тря и таллору прибавляють немно о индиголории в такое что чер ила тря и таллору прибавляють немно о индиголории в такое что чер ила тря и таллору прибавляють немно о индиголории в такое что чер ила тря и таллору прибавляють немно о индиголории в такое что чер ила тря и таллору прибавляють немно о индиголории в такое что чер ила тря и тря и такое что чер ила тря и такое что чер ила тря и тря и такое что чер ила тря и тря и такое что чер ила тря и тря

355. Сыла довон кислогой роздавенны дубильным вещества им дубильным вы расптельти дубильным вы расптельтовы царствы. Восбие, подыдующими веществами годразумывают со— сеня, тубо распорымым вт вотт, имтющи ыслащие выст, плющи ы упорымы жетыюмы темко-тоту бести не сързавияет по тре
— з дающа животилю гиуру нь кожу и осижнает м благи Тексторыя и дубывных в веществь стноконца нагювон иле юты

Различноть из сконько родова дубить изахь веществь готорый имзть одинак явый своиства, но но своему сое аву от ачаются от в тапий а лемента их в производится отъ растеми въ т герьаль они содержатей так, на гр. извъеты кино, катеху, мурино, кара дубе хинио-дубильныя кислоты и пр. Тайня в в С. И О вырачестиюмы ублавансь вещества при кипячени съ разаденю, од печето оне почти излигомъ превращоется възгатовую кастом. При переговит съ цинковой пытью получастея дифенитметот. Онъ содержить 6 гидроксильных в группъ, потому что можетъ дазать исслиметилован афиръ в пестна јетильное производное. Таннивъ оптически активень и его молекула исвидимому имъеть очень сложный составъ.

дегче всего запинна воду мется или чернильных в объяваннайх вслада, вельдова и выпуска проведо дуба, врояе до дастана вслада вельдение порадел и растем, прои водум админуть наст, жили со доствором в растем, прои водум дастанием, в наст, жили со доствором в дастем и дастем

Особенно богаты гавничомъ турецкіе чернильные орбанки изъ нихъ можно добыть да бът занявил отъ изъ общато въса.

Тами и во вели от в истичата на изкача во от алема одна ватий ввуст тами маю когда пост иста настичает и спараже се со Прибличене чотола у истолиет оръей вку в таку кака алема сочето от и са білковычи велиствами молока въ нерастворимым соединеція.

Танины представляеть собою былый счасто слегса желговалый) аморфики порошокъ, хорошо растворимый въ водь, влохо въ счирту и совершенно нерастворимый въ эфирь. Онъ образуеть соди съ двумя эквивалентами металловь и осаждаеть многе алкалонды изъ ихъ водныхъ растворовь, напр., стрихнинъ и хининъ.

356. Дубильная ки лога въ метициий вазлаает в ас dum tan icum Въ коже дубильномъ и, изволствъ она употресдает и д 1 превращен. Живот мув въ кожу. При су делги животийм шкура при из вазлат, дубилимим веществами Вельдетвие той огработки ода дълает и объяв и м ж й и ве глетъ въ см рили, то, да какт необработай из възра при ва мужити дълает и твердой и рого образови, а въ дла помъ то тоити не к, загвиват.

Животгая шкура состоять или трехъ сосевъ- мидеринеа кутикули или BERMA O CHOIL B FEDRALL OF TO THE KO KYPPANEL WARTS IN HE OTORD IS ARRIVED ed through the transfer of the transfer and the same passenger as TERVITED BYE, BUT OR OF A CLASS BY A SPORT OF A CHARLETT BY THE WOLLD'S CATE VIA CHA INCHA COM CON CONTROL TAKENS OF A ONE HEAVED DAG A MEA-HERE A WEST WEST TO THE HEALT OF THE OF THE OFFICE FROM FIND BOND BOTTON HIPOT HEAVE THORIC SERVE OF STREET ROBERT ROPER WIRE TO CO NATIONAL SERVE щато тублицию ки эту Заття ча изадения в по верхи води Черени п -> 1 ж тр при высимаютья и проставтей вы другов чать съ большино ко иче. ствой в убоной коры на опорада инвтормет да колько разгол в с ботве конце прированным в растворем в дубизанов ки доли до тъх в тор в изка къка не 💢 о ей 1 чт в, что змотря по ея тотщинь можеть предолжител 2 3 года Хорито ии продублена кожа т е спіла до она узнастся по в тереччому разу ізу пот ограбогкой уксусном ки догой е и ота при тому в сугри е де разлучаету вначить, что лемпра еде не овети и превратитась въ кожу 1, ихи тори не установнено е це окончател по представляеть ли ду дение чехлянческой или уливие кой процессъ По отному ва тяту дувањима вещества прило мехинически окальцаются въ

каз I и прочу -- и об изоть унинделог светя высел дажнил о пътей Первое мибийе имбеть больше стороничковъ.

Кислоты съ гидроксиломъ или карбоксиломо въ боковыхъ цъпяхъ.

357. Здъсь мыслимы три различных в комбинации 1) ОН въ боковъй цъни. СО Н въ ждръ. 2) СО $_2$ Н въ боковой цъни. ОН $_{\odot}$ въ ждръ 3) ОН и СО Н оба въ боковой цъни. Представителями этихъ трехъ родовъ кислотъ являются:

1 Ок австилсетной свя кистота  $C_aH_a \subset C_{11} = 2$  вномянува тже при опичани фланиза 375) полученаю изклея отщение техь воды, ну км логу полузають киняченем хлориста о оксилилета  $C_aH_a \subset C_{11}C_1$ , молой в авотнокислымъ свинцомъ.

2) р-оксифенилироптоновал кислота С.Н. СИ. СИ. СО.Н. клорая вслідствіе своего родства съ тирозиномъ (точка плавленія 2.5) имінеть изкоторое значеніе. Послідній содержится въ старомъ сырть, вы больной печени, панкреатической железії (поджелудочной) и т. д. Затівнь онъ получается изъ бізлка, рога, волось и т. д. киняченіемъ съ сотяной и старной кислотами. Формула тирозина: С.Н., С. N., а его струк-

тура  $\mathrm{HOC_aH}_*$   $\mathrm{CH_2-C} \overset{\overset{\circ}{\leftarrow}}{\overset{\circ}{\leftarrow}} \overset{\circ}{\mathrm{H}}$  слъдовательно, онъ представляеть собою  $\mathrm{NH_2}$ 

соответствующую р-оксифенилирошоновой кислоте  $\alpha$ -амидокислоту. Какъ таковая, тирозинь даеть соли, какъ съ основанами, такъ и съ кислотами

Орто-оксикоричная кислота СП СН = СН-СОЛ Судестачеть вы двухы формалы, какы кумаровая и кумариновая кисдогы, которыя тегко могуть переходить другь вы друга Сама кумариновет кислота неизвъстна вы свободномы состоянии, извъстны то нью ея еоли. При выдылени ен изы послъднихы она сейчасы же теряеты молеку гу
воды и превращается вы кумарины, пахучее вещество, ясминника (Аврегола обогата). Напротивы, кумаровая кислота пе имъеты соотавлетиченцато сй аптидрида. Ести оты нея отнять воду то получается кумарины, который при обработка бакими щелочами длеты соли кумариновой кислоты.
Такы какы это сильно напоминаеты намы взаимоотношение маленновой и
фумаровой кислоты (170), то мы должны допустны, что причиной этихы
ив тений и здъсь является стереоизомерия поэтому можно объ кислоты выразить формулами:

$$H = C + C + H^{2} + OH \qquad H = C + C^{2}H \qquad H = C + C^{2}H \qquad H = C + C^{2}H \qquad H = C + C^{2}H^{2}$$

К чагова кислез исласть акть Драда вакь Kynajusena nu . Rynaju . i Rosleta telene ne ne se il conell.

Кумарина можета быта получена при пумощи синтей. Неркина (319) иза силициловато альдегита или кондексицей его ст малоновой кие тогой, при чема на первома случал получается спачала а целилкум аровая кистола. СН СНООН, котерля при паграждии отщенляета уксуслую кислогу и переходита ва кумарина.

3) Миндальная вислота совержить гироменть и карбоксиль из боковой цыи (троеше ев СП «СПОН» СОД сакж это деказывается см синтезом, изъ бензойнаго альдегила и синилы ой кислоты Естественная зиндальная кислота вращаеть илодкость поляричний вайво, полученная синтелическимы путемы можеть быть расщендена плисиевыми грибками Репклиит glauсым) при чемъ остается правовращающая кислота. Расщендене можеть быть произведено и препращенаемъ ев въ хивониновый соли, при чемъ сначала выкристаллизовывается соль правовращающей кислоты.

Пара-миндальная кислота (какъ иногд пальвается всалтинкая усдиспрация, плавится при 119 и стень тепло растворима въ вогт Оптически дъягельныя кислоты плавятся только при 134 и растворимы въ водъ гораздо меньше.

**358.** Здієв мы доляны еще унемянать о непреділіной, пиліє разолька діслоть  $C_{ij}H_i(0)$ , представлюющей собою продука разложения выперина (**399**).

При окисления хаметеономи заа перех (ять вы или сроиваль,

катарый имьеть формулу 
$$\operatorname{CH}_2$$
  $\overset{O}{\longrightarrow}$  потому что зна са оз п

сторовы при изгражда съ разбавлена и с дяноч гистот и длета пръкатеханован влюденить (359) и уго ъ

а в 1, 1 — о быть спова телусень и в этот андетиве при дли С1 1 г. — 1 двихъ драгеей. Пиперопал плавится три37° минять при 263 гг обладзеть запахомы похожимы на конахъ г потрона.

При конто в сти попероваля съ ук уснымъ альдегидомъвъ присутчим Бълго и пра получается динероки га съоденить

$$\frac{1}{0} CH \circ H0 + cH \circ \frac{H}{0} \Rightarrow H \circ \frac{1}{0} CH \circ H \circ H \circ \frac{H}{0}.$$

которым съ суга гэроля при дъяствия укеусновислато нагры и алгад рида уксустов висляты по резъдия Перзаила переходить нь изгерито вую кислоту:

$$H_{2}C \stackrel{C}{\nearrow} C_{0}H \stackrel{C}{\longrightarrow} C_{1}H \stackrel{C}{\longrightarrow} CH \stackrel{C}{$$

Пипериновая кислота.

#### Оксіальдегиды.

359. Ароматическое од нальдегицы и элучаются при помощи общей сърытой Гаттер мано мъ синтетической реакци, она состоить въ одн временномы дъйстви безводной спипльной кистоты и хлористаго водереда на эфирный растворь фенета. Въ большинствъ случаевъ цълесообщено прибавлять небольше количество динка въ калествъ кондоизацинаго средства. При этомъ получается какъ промежуточный продуктъ, солянокислая соль имида

которая вы нъсторымы слугаямы и мож ть быть зыдолена. Гентая вода превращаеть имяды вы оксіяльдениць и нашатыры:

$$\frac{\mathrm{CH}^{2} \times \mathrm{OH}}{\mathrm{CH}^{2} \times \mathrm{Hell}^{2} + \mathrm{Hell}^{2} + \mathrm{Hell}^{2} + \mathrm{MH}^{2}} + \mathrm{MH}^{2}$$

Такимь образомь изътренота получается пара венбезгонным альдегидъ.

чемь масль некоторых в родовы таводен. Полученые его можно получить по другой реакции, во обще применямой для плаученые ароматических в ок-

спальдетидовь, а именье дімствіему улогоформа и букаго кази на фецель. По ямени открывнямо эту резьліко Ренмера она названа спитезому. Реймера:

$$C_0H_4$$
  $\rightarrow$   $C_0H_4$   $C_0H_6$   $C_0H_6$ 

Орто окоз выегиды общинеть оконстромы окранинать дожу вытемножелтый пиять.

Къ сое инисинувъ «тего класса относится и ваниличъ онъ предстимметь собою менидовый эфиръ протожатехи повате альтегида:

$$\mathrm{CH} \mid \begin{matrix} \mathbf{C}_0^H & \mathbf{1} \\ \mathbf{O} \\ \mathbf{CH} \end{matrix} \rangle$$
 . Технически спь получается окислениемы и ос-энгенога:  $\mathbf{O} \\ \mathbf{O} \\ \mathbf{H} \\ \mathbf{A} \end{matrix}$ 

происходить передвижене двейней свя и за боковейцілив, эйгеноть прыная составная часть гвоздичнаго масла.

О комбинациямь ги фоксита съ сутьфогруппой см. и. 343 съ татемдами п. 346.

Важным естественный продукть, о готоромы мужно сфактуром муть, представляеть собою адрямалинь (НОХ Овы получается изывадиоченных железь дешади и других в вивопидук и уже вы очен раз-бавленных растворах произволить сильнее кровеоставывлючесте финетировое приміжене вымедиции При окистения они даеть протокатехниовую кислету и при перегопил сы в стровымы исслемомь—метиламины Бло можно перевести вытриличиствиое бензовыль благодаря этимы свойствамы его можно разематривуть, какы тризамы синый бензолы:

#### Комбинаціи съ нитро- и амидогруппами

## Нитравиливы.

360 Соединеная, совържалая одворременно жи роси амидоградах, могуть быть получены застичнымь воздавент эпемь илт гросое еще. И, для
чето озань у облосионых фатеся стринстымь замонимы. Другимы способомь ихы получения является интријсканся ани на Носе из данствовать
изотвой кисточения является интријсканся ани на Носе из данствовать
изотвой кисточения, это осозвате оденовом, жезго тольтинымы офресомть облесение, Для голосиобы спецоту пластвовата литрирующимы
обресомт изото с за ать, замитоция и общича т славлянсь заподастиваем воздату, что ала за теремерту и изото из присусстви
интрирують изотади и или же заметямного альном комустопець присусстви
бот щого количества сързон Тели моженсь завляньких проблюденымь, то получается гламамы образом режиралильны и да примънения
же стрион кастоти замуземы образом режиралильны и да примънения
же стрион кастоти замуземы образом режиралилных и дабольное количество очитранилина.

Възних соедине инхъсстовнов харалетъ в ога вывистел ослаблениямы: ихъ соли разлагаются уже водой.

Орто-, мета» и нарашиграз илилы С $H < rac{NO_2}{M_{\odot}}$  дре, ставляють собою желтым

криста і шчества тіста, легго растворямь в вы свярт. Томі и плавлянія 71 ; 114° и 147 ;

## Нитробензойныя кислоты.

Приницирование стемор постоты подучается главнымъ обраими мето останение вусствось стале в очень исбольное котичество изразы акть. Ортосостиненое лучие всего годучать окведенымь очингротолура, опо харакоризона чре вычание стадили в деомь

При вветечни гитрогруппы исстовяныя одопетаную инссоимии K высравляеть. И белесть в гислеты сильно возрасыеть. Именьо, для исстанден  $K \to 0.008$ , сто остатробензонного  $\simeq 0.016$ , для исключа  $\simeq 0.0345$  и для регислопы  $\simeq 0.036$ , Точки иливьтения 148, 141 в 241.

### Амидобензойныя кислоты.

Изь зада натеода вая, провинене орговоринене а и трян и тово и и пето ва се потучават орга е и и и апо Она обладаеть ясно выраженным харагтеромъ диитовистопы и образуеть со иг чавът съ внетотами, твы, и те осаованами. Знар онизовая вислода обладаеть стадениъ рамом и слабъящи и пето на селачи стоиствами. Та межно получать по способу Тут све офетительно в сорей опработьой фрацияца бром». вымь дело омъ при этомъ сволет и полудается соль флагуминовой вислеты, котор ия по реак ди и 254 переходить въ автраниловую выслогу

Амтранстовая киспот, изавися при 14%, можеть вологитеся безь располения и испа растворям, въ вода в вк спирта Въ гастовцее врема ста потучается до техническата спитеза иглига выбот илих колическать по в заглиривется туму съгобу при чемъ вувсто бромнаго щелока примъняется хлорная известь.

# Опредъление положения группъ замъщения въ ароматическихъ соединенияхъ.

361 Выше были описаны иткоторыя важныя ми тохум/щенным производных бетська. Теперь мы ульсты раземограть обще методы опредвленія положенія группъ заміжценія.

Существують цв. реду опредфизий положения

1) Относителное опред ченте положения При ломъ способъ соединения ва вогорыхъ невыватно расположение группы лужъщеля, старчаст с перевести въ соединения, расположение группы въ соторыхъ изъсте и затумь за зочасоть, сто решноложение группы въ первомъ дай, оди аково съ расп заснемъ ихъ во второма Тени, папр, пульо отредъщие стружуру одного изъ грехъ и исловъ до можно данный углеводородь о даят, лодученная при эсомъ блазския кислотт если изъбетто расположение гарбов запатува група в по вебув трехъ фталения изъбетто расположение парбов запатува група в по вебув трехъ фталеныхъ каслотува датува каслотув.

Искрем Биными, до герем в примъщемости дого метода, и и етей диа иге и повожения тругил дамъщ истана и Балоговку в соединелиях.

Затемь при этемь предполнателя чето кладая грудна замыцения при петху грстеральнемих, ею превуздетихь остается на одномы и томы же млеть. Опысь тока свяеть что в больний тоб слугачь это такъ и бываеть вы дляетвительности, с при пласоор вуб реаз длуг по-ложение боковой изин иногда маняетел.

PERSON DE LE LE CENTRE DE LA CONTRACTOR DEL CONTRACTOR DE LA CONTRACTOR DE

2) Абсолютное опредъление положения. Пря эпомъ способы не приходитея затранивать других в соединения изиветами структуры

Обида принципь этого рода опредързи и выставлень Кермерома для то о, этобы опредълить, ферсионеть ак данное звучивацениее сое еписиие орго мета или парасседалите, опредъижеть часло со тиваствующихь ему делжи ацентах и произведиях.

Втетенцемъ претьей труг  $(-Y)m_{i}$  оргосулиение  $C_{i}\Pi_{i}X$  сестравно, одиналоват ли Y и X или из гъз могутъбът полученът ода изэмери, вменио:

бря у геоговени выдени третьен труппы глеть возможность образованія *прехв* изомеровъ:

$$\frac{1}{X}$$
,  $\frac{1}{X}$ 

Национець извенарумерновые можам импенты топы с мистарехзамъщенное производное:

И праду ст. эт., ми общини мел дам и существують еще и разлизные специальные. Изкоторые изк зихъ могуть быть сдать упоминуты. Мы увидимъ, что заключена выведенныя или нихт, делакомъ и краждотея выведами, субленными на оси вазли метода. Королера.

## 1. Абсолютное опредъление положения группъ въ ортосоединенияхъ.

362 Для орторяда по метеду Первера была определена едуатура одного азедибром белеметова, адамина, изглира 156, когорын даетъ два изомерныхълитр споромбеть на адамие однуго из село гова, идавящагося при 28 ггания для однуга в пределения подугалась фталевая кислуа сростроение которой тамь са-

мимь быто демазано, строеще ей быто установлено и овершенно другимъ путемъ, а именно обистениемъ нафъалина этотт ублев дородъ ( И даетъ при обисления флатевую кислоту Отсюда можно венести, что строеще его выражается фирмуюн,  $C_i H_i \cap T_i$   $C_i H_i$ ,  $T_i$ , e, что группа атомовъ  $C_i H$  евизана вы другь мастахъ съ бензольнымъ идромъ. Ири обработкъ нафталина а ютьон кислет и подучается интремефталинъ, к торън при окислена переходить въ вислофиалевую кислоту, Събъявательно, группа атомовъ  $C_i H_i$  "Сруго интъ съ нъ карбо сельныхъ группа».

$$0.N \cdot C.H \cdot C.H_{C} \rightarrow 0.N \cdot C.H \left\{\begin{array}{c} C.D.H \\ C.D.H \end{array}\right\}$$
 витронафтальна интрофузыван к.

Гум же мы подвергнемь окиезелю амидосоздинеле (надтиламинь)получение пра возеглюжения зого випросоединеля, то подучится фталеьая кислета. На осногней вал на пракудитея заспочить чего группа
атомовь СП<sub>4</sub> съ двумя у геродинми кломами бекоскъкого ядра образуетъ
второе беязкъное ядро, закъ что формула васизанна въразитея.

При этомы окистенде нитро и амидонафталина выразьтся слъдующими схемами:

Отсюда видно, что ф алекая кислота является оргосоединеніемъ, потому что, если бы мы допустили для вся метастросиле, то формула

тиворѣчію, такъ какъ въ такомъ сдучаь не могьбы подучиться бензольным (сривать изъ обсилу соединений вигро- и амидонафталина при ихъ окисленія.

## 2. Абсолютное опредъление мъста группъ въ метасоединенияхъ.

363. Ладенбуртъ стъдющить образонь доказаль, что менитиленъ представле тъ собой симметричный тримствибол ють:

Если это соединение динельновительно импеть строение:

т при водорозных в атома, стя спишую непосредственно съ бейзольным в ядромь, равноденны Если нама утастся это доказать то темъ самымы мы установимъ структуру мезитилена.

Бальсо г работа пере положения посторования просторования образования проста посторования посторования проста упроста упроста посторования посторования посторования проставления упроставления посторования посторо

### Ca(CH,),HHH I

и динитропроизводное

## С"(СН.), ЙО, NO, Н Н.

Втольно, же выста тех стросто в столоваться выполнения выполнения поднежно выполнения выражается:

$$C_{a}(CH_{a})_{a}\mathring{N}O_{a}\mathring{N}H(C_{a}H_{a}O)\mathring{H}-\Pi\Pi.$$

По илиес снова интрирется жей чемь дала по по учития

При 1 го основно амих адети било (сти) МИСНО усло свяни со мыливанем и и д.  $\Pi_{\rm c}$  д доче госу его са выпроме, что его с $\Gamma_{\rm c}$  ( $\Pi_{\rm c}$  модил бари госу его са выпроме, что его с $\Gamma_{\rm c}$  ( $\Pi_{\rm c}$  модил бари госу его са выпроме, что его с $\Gamma_{\rm c}$  ( $\Pi_{\rm c}$  модил бари госу его са выпроменных станованиях с

$$H_b = H_c$$
.

All date files of the control of the file of the control of the file of the control of the contr

При том ди реалди в допочение допому но со учение из со од при чемъ получается:

При из стало лени и впетади овах и то соем лине переходить вы а плетил и е в и д и и ъ:

$$c_{\rm e}\,c_{\rm H_{2,3}}\dot{s}_{\rm HeC_2H_2O\,H\dot{H}}$$

Последній при витрирования дветь:

 $C_0(CH_n)_0 \stackrel{q}{NH}(C_2H_nO)\stackrel{h}{NO_2H}$ .

pararent plantinno a e para la resulta esta art, per la relevanta, entre la seconda, entre la relevanta entre entre esta entre entre

Form we indicated one agree which can be advertance of in to the given of infrared in the agree of the control of the section of the control of the contro

На основании установленной закамь образомь структуры мезитилена.

можно но методу 1 (361) вывести формулы строещъ многихъ другихъ соединевий

Напр мечинаень кри ча тимому, окистего делу мезитиле и 🔹

тъп спова хараптернале съ дъд метеоецинене.

Пол ме производела в у которых и съжене групп вамещения было определено не уваеми следуеть упомличте сдина капаций при 220 да бромбен сель Для этего венечва Кернеов доказав, что ему соответельств три и сомерных в вигродибромбензод и три и в мерных три ромбенова. Нак чечь стедуеть сметить что плавящием при 62 фенилендуамина можеть быть и гуспы изъ трехъразичных дламидобензолику кистоть отщешленеми (С), чтув доказывается, что онъ представляеть собою метасоедименіе.

## З Абсолютное опредъление положения группъ въ парасоединенияхъ.

ченовъ параряда методъ Кориета иметодъ Кориета иметодът калината ими 138 и изасидно положено п

И жи стрезалени голожения могуть быть издверждены другимь путемь дапр. Си вара-окслоекси он каслоры стросые си можеть быть доказано и ассольтивамь способонь Ока получается ась бромосизонной кислогы. Пос. Еция получается изъ бромголумы, клюрый, въ свою отсерсть, можеть быть переведсит въ ксилте, при окаслети всилога испучается герефталения кислога. Спаловательи, въ р-оксибсириной кислотъ мы имжемъ мень ингрокое основане для зальнычихъ опредътений положения группъ.

Доказательство можеть быть прэизведено сл! (могдимы образом) при интрировании обромосизойный кислота, которая получается прамымы бромированиемы бы концой кислоты получаются цвф изомершыхы кисрофомбензойныхы кистоты. Послычни при возстановления в одновременномы замядения атома обрама переходять вы одну и туже амидобензойную, ан-

траниловую кислоту, кот раз можеть быть переведена длазопировановую вь салицильную кастелу. Изк. только что приведенияму фактов, выясик. ется, что нятред улиз въ обояхъ изомерахъ расположена симметрично по отпоше че 🕢 в фооксилу, т. е. связана съ 2 или 6, и. съ. 3 или 5, если таров 🔧 вая группа стоить на 1. Въ такомъ же точно положения должда въ запаса гидровендъная группа въ садициловей кислотъ Отпоси-- SAK почения, что онь не можеть находиться на 1 потому что СОЛ не мауть быть произведены два изомерных, интвя, которыя три возстановления завали бы одих и ту же амивигло кислету. Следовательно атомъ брома по отвешно во къ кару должень стоять въ m- или о-полекскии. Полученная иль атого · этены оксибензейная кислота съ точкой правлени 200 доджил, с. Бмотельно, быть иг или о-соединешемь. Витеть сътымь и для изо-\* ( hod Cb нею салициловой кислоты тэмъ самымь доказывлется, что под цвя можеть быть только и- или о-соединениемь. Такимь образомы \*ЗЗ третьей извъстной оксиоензойной кислоты съ точьов издвлегы (10)\*

остается только парастроеніе. Опредъленіе положенія группъ у три- и многопроизводныхъ бензола.

365. Опредъление положения группъ замъщения въ три- и многопроизводныхъ беньода по большей части можеть быть произведено изслътоващемъ зави (мости, въ которой они стоятъ къ двугроп водилмъ извъстнато строе ла. Если, илир, хлоринтранилить с и Скус и NH, съ од-

изй стороны получается витрированиемы по-х гор твилина. С1, и с6 другои стороны овы же даеть при замёщили амидетрупны водородомы р х горыя гробензо ты ХО. С1, то сто структура будеть

Ivan upardice and a species on a maderic struct a construct of the construction of the

THE STATE OF THE PROPERTY OF T

Of antipole of a first and the management of the out of the second of the out of the second of the out of the

Можнитр ( $\tau$ ) диков, 17 ри 117 сресовит эв ост еги вт хв и бо t е уг тав отъ собой ара остячен о и стве t э и ава изгостич  $t^{2}$  ости ени и изгот стоиму тоиме и проезе этогь орголиг фетарь ри вытипровани ком1 ил агрофетать, 1 2 4 ОИ из 1 изго е де пругой, что нія (1, 2, 6):

твором в чима при натря вытли четитов о востыря при натря со долення со долення со долення со долення в тором в при учет и содинение

при дамъщени VII водородовка длетт объе свет да т е метада ст, се вод Теперь мы вифемъ на протинителения

Ока при пальи Гапом в нитр свовам годость заполновую кистоту, кого об соотому должна быть приписана формула

на ос ова чест деды установ с ной причинения истольных по сооти и постоя и истольных по сооти и истольных по сооти и истольных по сооти истольных постоя истольных по сооти истольных п

#### Равноцѣнность водородныхъ атомовъ бензола.

п. 273 было уже вално, что непред тао изомертых и можещов подпахъ От юда было еділано заключенте что вей и есть водородных в атомонъ его в ны.

1 гозду его о зактичения могух привести и об ве јямыя зоказатель таа 132 отничая сеги свем прострам залано за трен приме, емо вы С Нетът и гом г.

ARMIT E DI TO ADRINGIA DE LA COLLEGIO DE CENTRALISTA DE CONTRECENTRE C

. 2 возетанов еги интроготол вы дозучается три то лишта а при обис
- 1 UHSE при чом в ами д учита выдо дает и ацена, прованиемы три ами
- 2 г ль кислоты д и к выдо д тилл о баних от цен не демы ('() д по
- 2 запаны совершенно том је не над съ тъм и язъ которато мы пододили

- 3 чим в докалывается ракво д неги и та

$$C_{i}H_{i}NH_{i} \rightarrow C_{d}H_{a}Br \rightarrow C_{d}H_{5}\cdot CH_{5} \rightarrow C_{d}H_{4} < \begin{array}{c} CH_{4} & a \\ NO_{4} & b \end{array}$$

$$C_{i}H_{4} < \begin{array}{c} CH_{4} & a \\ NO_{4} & b \end{array}$$

$$C_{i}H_{4} < \begin{array}{c} CH_{5} & a \\ NO_{4} & b \end{array}$$

$$C_{i}H_{4} < \begin{array}{c} CH_{5} & a \\ NO_{4} & b \end{array}$$

$$C_{i}H_{4} < \begin{array}{c} CH_{5} & a \\ NO_{4} & b \end{array}$$

$$C_{i}H_{4} < \begin{array}{c} CO_{2}H_{1} & a \\ NO_{4} & b \end{array}$$

$$C_{i}H_{4} < \begin{array}{c} CO_{2}H_{1} & a \\ NO_{4} & b \end{array}$$

$$C_{i}H_{4} < \begin{array}{c} CO_{2}H_{1} & a \\ NO_{4} & b \end{array}$$

$$C_{i}H_{4} < \begin{array}{c} CO_{2}H_{1} & a \\ NO_{4} & b \end{array}$$

$$C_{i}H_{4} < \begin{array}{c} CO_{4}H_{1} & a \\ NO_{4} & b \end{array}$$

The ether has been another in the terms of the state of the ether and the second of th

### Взаимное вліяніе вступающихъ группъ замъщенія.

366. Оно очень зачатно и обваруживается самымъ различнымъ образомъ, прежде всего по положенно, занимаемому различными группами при одновременномъ или посладовательномъ ихъ внедени въ бензольное ядро.

Раземогримъ сначата и простъйний случай введенія въ одновамъщенный продукть С.Н.Х второй группы замѣщенія. Опыть показаль, что изътрехь теоретически возможныхь изомеровь одинъ но бучается какъ главный продукть, другой въ меньшемь количествъ и третьяго бываеть совефыь малольсти, напр., интрировать бензойную кислоту при О', то получается 80,2 мета. 1857, орто- и только 137 пара-нитробензой пов кислоты Прл витрирования вигробензола и в трехъ циппіробензоловь сели вигрироватие ведется при 30°) подумается 90,9 мета. 8,1 орто- и 1° пар соодиненія. Вообще привимаєтся, что при введен и второн группы подучаєтся только одинь или цва изомера, одвако дри тидате голомь и сладстені и полученняго ведества по бузыней части можно открыть инчтожных количетва третьяго до му, ві рочтно, получаются всё гри пломера, хотя и за очень различняхь количетвахь.

Относительных количества, въ которых получаемскомможные измеры, замилть, во-перыдуь, оть им мондихся уже группль замъщения, во вторыхь, оть тъхъ, которыя вводстел, и, въ тренихь, оть температуры т е, ота отдъльныхъ побочныхъ причинъ. Нижеслъдующая табляцу дасть объръ законом грности замфиений, нескольку они зависятъ полько отъ двумъ первыхъ факторовъ Цисры, заключенныя въ скобли, пока внавит побочные продукты.

Су дествув цая	В тугактыя стучта заветщего ветаеть в				
ръ 1	Cl	Br	J	80,H	( NO <sub>1</sub>
Cl	4 (2)	4 (2)	4	4	4(2)
Br	-	4 (2)		4	4(2)
	_	-	-	-	4(2)
OH	4(2)	4 (2)	4 (2)	4(2)	4(2)
50,H		8	_	8(4)	8 (2) (4)
NO,	3		_	8(2)(4)	8 (2) (4)
NH,	4	4	4	4	4(2)
CH,	4 (2)	4 (2)		4 (2)	4(2)
·0,H	3	3	3	3,4)	3 (2) (4)
CH	-	, 4		_	3

Изъ этой таблицы видно, что существуеть иткоторая противоположность между образованиемъ орто- и парапроизводныхъ съ одной сторо- и и метапроизводныхъ съ другой. Или въ качествъ главнаго прозукта получаются оба первыхъ, или же перевъщиваетъ послъднее. Отновтельно влияни температуры при иткоторыхъ точно изслъдованныхъ случаяхъ нитрировани было показано, что количество побочныхъ продуктовътемъ меньше, чъмъ ниже температура нитрирования.

Эта противоположность между орто- и парапроизводными —съ одной стороны — и метапроизводными съ другой выступаетъ не только при ихъ образования, но проивляется во многихъ ихъ свойствахъ.

Вообще можно ісказать; метасоединенія оказывають большее сопротивленіе химическимъ возд'яйствіямъ чѣмъ» орго и діарапродзводным. Прим'єрь этого явленія мы уже изучили (328). Зд'єсь приведемъ еще другой: орто- и парабромнитробензоть С.Н.ВгNO, могутъ быть переведены при помощи амміака въ соотв'ятствующе витранилины С.Н. NO,

тогда какъ метабромиигробензоль съ аммиакомъ негреагируетъ.

367. Иногда группы, стояьця въ ортоположени, задерживають или совству уничтожають реаждии, протеклющия обычно совершению гладко. Воть изсколько приизровъ:

Пивастно, что кислога, растворенная вы избыться досолознаго адкоголя, почти прыпкомы этерпфицирмется при проимскания удороводорода (99.1).

Однако В. Мейеръ и его ученики напли, что образования сложныхъ эфировъ при этихъ условахъ совершенио не происходита, если цвв группы замъщения стоять въ оргоположения по отвещению ка карбокситу

если же ихъ другимъ путемъ исъ помощью солей серебра и юдопроизводнаго предъльнаго уг регодорода) аревратить въ сложный эфиръ, то послъдий обмыливается чрезвычайно трудно. При другомъ положеви двухъ групиъ замъщения эти своеобразныя явления совсъмъ не наблюдаются и и же проявляются не въ той мъръ.

можеть быть переведень въ четырех заміщенный аммоній обработкой СП<sub>з</sub>І. Пентаметил'єнзонитриль С (СН<sub>з</sub>),СN не обмыливается въ соотвіст-

ствующую кислоту. въ 0-0-динитротодуод
$$^{\pm}$$
  $\stackrel{NO_2}{\sim}$  (°H, даже при

200 недыя заместить водородь метильной группы обычнымы путемы галопдомы; точно такъ же не удается эта реакція сы 1, 2, 4-динатроголуолами и т. д.

Даже и дальше стоящія группы оказывають иногда аналогичное дъйствіе: въ симметричномъ тринитробензоль легко замънить одну изъ группъ NO группой ОСН3 при помощи метилата натрія, тогда какъ съ

метильная группа препатствуеть замѣщевою нитрогруппы, находящейся тоже въ параположенія.

Однако существують случан, когда группы, стоящія въ оргонодоженін, д'ялають стоящую между ними группу болізо способной къ реакциямъ.

## Гидроароматическія соединенія.

368. Въ природъ существуеть больное количество веществъ, которыя по своему содержащие водорода стоятъ между ароматическими соединеніями съ насыщенными боковыми цъпями и предъльными алифатическими соединениями и легко могутъ быть переведены въ ароматическия соединения. Въ кавка зекомъ керосинъ находятся и а ф т е и ы съ общей формулой

• На не смотря на то, что они содержать двумя атомами водорода меньше, то в предъльные услеводороды СаН<sub>дол</sub>, они все же обладлють характе со предъльных соединений что можеть быть объяснено только тымь, они все имьють многократных связей но представляють собою соединения съ замулутымъ кольцомъ услеродныхъ атомовъ:

H.C. CH<sub>2</sub> — CH<sub>2</sub> 
$$\rightarrow$$
 CH<sub>1</sub> .   
CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>  $\rightarrow$  CH<sub>12</sub>.

Въ съчествъ продуктовъ растисльнаго царства извъстенъ цълый растисльнаго царства извъстенъ цълый расть гостовие составляютъ существенную составляеть эфириых в маселъ. Послъдии содержать кромътого составлени  $C_1, H_1$  О,  $C_1$  Н.О и  $C_{10} H_{10}$ О, къ которымъ принадлежать произвыны камфоры. Терпены и камфора легко превращаются въ въдения ароматическаго ряда и поэтому также принадлежать къ гидероматическимъ соединениять Благодаря успъхамъ, сдъланнымъ въ этой асти органической химии, теперь возможна систематическая обработка этихъ веществъ.

Пуъ можно получить, идя принпипально различными путями: вовыуъ, изъ адифатическихъ и, во-вторыхъ, изъ ароматическихъ соедина Мы упомянемъ сначала о ивсколькихъ примърахъ.

Какъ уже было сообщено въ п. 272. адининовокислый кальцій при суті перегонкъ даеть кетопентаметиленъ: точно такъ же при сухой перегонкъ пимелиновокислаго кальція получается кетогексаметиленъ $\frac{3}{4}$  С $\frac{1}{4}$  О:

$$\begin{array}{c} \operatorname{CH_2} \operatorname{CH_2} \cdot \operatorname{CH_2} \cdot \operatorname{COO} \\ \cdot \operatorname{LI_2} \\ \cdot \operatorname{CH_2} \operatorname{CH_2} \cdot \operatorname{COO} \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Ca} = \operatorname{CaCO_3} + \operatorname{CH_2} \cdot \operatorname{CH_2} \\ \cdot \operatorname{CH_2} \operatorname{CH_2} \cdot \operatorname{CH_2} \end{array} \\ \end{array}$$

пимелиновоннезый кальціб

кетогекскиетиле и

Върность атой структурной формулы подтверждается тъмъ, что ато в щество дасть общія встачь кетонамь реаклив и разбавленной азотной ъм дотой почти планкомъ окисляется въ адиния вую кислоту

Чрязвычайно любонытный синтель производных в тексаметилена представляеть собою синтель ихъ ил янтариокислаго этпловаго эфира. Подъдъйствиемъ патрия двъ молекули послъдняго конденсируются въ сукципилоянтарны п эфиръ (точка влавтения 127)

И таркый фиръ

сукцинизовитарный офарь

При обмыливании и нагр $\pm$ вании соотв $\pm$ тствующей свободной кислоты до 200° пост $\pm$ дния отщендветь  $-200_4$  и переходить вы и а р а-д и к е т о-

тура этого вещества доказывается тѣмъ, что оно при возстановлени превращается въ кетогексаметиленъ.

Второй способь получения гидроароматических соединений очень упрощень изысканими Сабатье и Сандерена. Они нашли, что многіє ароматическіе уплеводероды, какъ бензоль и его гомологи, очень легко присоединяють водородь (гидрируются), если ихъ въ парообразномъ состояній смѣшать съ водородомъ и подвержить эту смѣсь каталитическому дѣйствію мелко раздробленнаго никеля (возстановленнаго изъ окиси).

$$C_6H_6 + 3H_3 = C_6H_{12}$$
.  
Бензоаъ тексанетиленъ

Бензойная кислота гидрируется въ гексагидребензойную кислоту при введени натрія въ кипящія растворъ за въ амиловомъ спиртв. Фталекыя кислоты и кислоты высшей основности способны гидрироваться уже при обработь? растворовъ ихъ натріевых в солей амалы амой натрія

При обработкі тидроароматичесьную вещество рекомендуется разсматривать отдільно производных цісмода, цетому что ени представляють собою терпеновым тіла, от неазощися многими особенистями. Мы начнемь кратьимь обзоромь другихь гидроароматичесьную соединецій.

369 Простышник представителемы гіль этого к меса является самъ геже амет и тель, которын легче всего подучается по методу гидрировання водородомы съ вишкелемы вы качествъ ката исатора. Какъ и его гомологи, онъ представляеть собою свътлую какт воду, жилкость Его точка кинтина 80 т. е. очень близка къ точкі, кянтина бен ода (804). Велікдетвю этого не удается отділить тексаметилель, что бен ода фракціонной перегонкой сырого продукта гидрировання Для отділення пользуются его индиферентиостью по отношенню къ слабо. дамящейся стрпой кислотъ

к ыщентрированной аютной, которыми беньоль превращае, сл. въ сульготу и интробенволь. Оба эти соединения растворимы въ избыткъ
готы, а генсаметиленъ нерастворимъ, такъ что его отдъление произвоточкъ плавления (89), которая лекотъ у + 5,4°, т. е. очень близко
точкъ плавления бензола (+5,4°).

При дъйствии хлора, которое протекаетъ очень впергично при двес с свъть и сопровождается взрывомъ на прямомь солпечномь свъть,
ту лютей продукты замъщения, изъ которыхъ мо по хлорте в с а мег т н в С П<sub>П</sub>СТ можеть быть от сълень фракциониой перстонкой. Хлорь
- томы веществъ не легко жимъстить гидроксиломъ, при обработкъ
л томымъ Фдкамъ кали опо отщендиетъ соляную кислоту и переходить въ
т т а г в д р о б с и з о т ъ СДЕ, жидбость съ толкой кинъния 83 84°
г с с подую вежии свойствами непредъльнаго соединения.

При пропускании смъси водорода съ парами фенода надъмедко раздъзденнымъ никкелемъ образуется гексагидрофенодъ, прозрачная зъздъко густоватая жидкость, кинящая при 160,5' и застывающая при за шей температуръ въ камфорообразную массу, плавящуюся при + 20

Вышеупомянутый пара-цикетогексаметилень сточка плавления 78°) то осторожномы возстановлени амалызамой натрія при пропускани угатоль превращается вы двуатомный спирты хиниты:

$$_{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2}^{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2}$$
  $_{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2}^{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2}$   $_{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2}^{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2}$   $_{\text{хинять}}^{\text{снегоговсеметилонъ}}$ 

Это вещество получается въ двухъ модификацияхъ, от имаемыхъ притумками "цис" и "хранс": онъ могутъ быть отдълены одна отъ другой
тът помощи ихъ ацегильныхъ производныхъ. Наблюдаемая здъсъ и поне з пространственнаго свойства, какъ можно видъть на основании слътужцаго" фиг. 37 (169) представляетъ кольцо пентаметилена; если предвить себъ пятнугольникъ, лежащий въ плоскости бумаги, то изъ каждой
тума свободныхъ единицъ сродства углероднаго атома одна паправлена
тъ чертежа висредъ, цругая —за чертежъ. Если представить себъ такимъ
же образомъ кольцо гексаметилена, то мы получимъ елъдующую перспектвиую фигуру:

ты чемъ, единицы сродства, не образующія кольца, ради простоты изобраты перпендикулярными штрихами. Изомеры хинита объясняется тѣмъ. что въщие-формь обт гидроксильныя труппы тежать по едну сторону шестиугольника, а въ транс-формь съ каждов сторены шестиугольника нахолится по одной гидроксильной групить.

Пестнатомный спирть, производимые оты гезсамети јена, и и оз и съ СП\_О имъсть, какъ это видно по формулъ, готь же самый составъ к съъ и тексолы. Опъ содержится въ разлишыхъ растевахъ, а также въ мускулахъ сергда, педени и могу. Вслъдствие свосто сладкаго вкуса оны долгое время причислятся къ сахарамъ. Но что онъ представляеть собою производное тексиметите на видно изълого, что онъ при возстановлении іодоводородной кислотен переходить въ бензоль, феноль и преходисти и фенолъ, пятиулористымъ фефоромъ превращается въ упясны и его производныя. Присутствие писти гидрексильныхъ группъ доказывается образованиемъ шестнацетильнаго произвединго.

Петогексаметилень о пригоовлений котораго изъ инчелиновой кислоты было уже упоменуто получается легчевсего при пропускани паровъ гексати рофенота надъ межо раздробленной мідно (109,3), отъ кинитъ при 155 и въ щеточнахъ раствојахъ образлета прекрасно кристаллизующися продуктъ конделенци съ бен овномъ альтегиюмъ

истогем амети з и в

дибенваль-кетогелоачети тена

Гидроароматическія карбоновыя кислоты по своимъсвойствамы примывають къ предъльнымъ. Гексагидробензонная кислота обладаєть прогорылымъ запахомъ, похожимъ на запахъ капроповой кислоты: опа плавится уже при 29, т. е гора до ниже бензойкой (1214). Среди гидрированныхъ фиалевыхъ кислотъ найдены и омеры, которые мотуть быть разматриваемы, какъ изомеры хинига.

## Терпены.

370. Гидрированныя производныя цимола и ихъ продукты зам'ященія обозначаются общимь названемь терпеновь. Вск они встрѣчаются въ растительним царствъ , и выджиния ила или частей растеній обывневенно поль уктей ила своитвемъ иско перегонитем съ парами воды. Детиллять состоить нав дилла жизких стоевт, вижняго воды и верхимо терпеновъ. Верхый стой высунивается и разлагается на свои составныя части фракцаонной перегонкой виогда съ примъненимъ ваклума. Для ила зальибацией очистки иногда первеся необхедимыму перевести ила на соединения, которыя легко можно отдылиль отъ примъсси при помощи кристативащог послата, и считки терпеты спова выдалаются изъ соединеній въ чистомъ видъ.

Дав того, чтобы имыть болье престую номеньдатуру безчистейныхы прои водных ти фированнаго димог. Балгерь измеруеть угредодные атомы цимола еледующимъ образомъ:

Двейная связь между двумя атомами углерода, напр., З п 4 обольячается А предълживи пльканческий углеводороді С Н<sub>3</sub>, гексагидроцимоть, получиль названи мента в гонь не найдень вы природі, однико можеть быль легко получень гадродовальемы цимола при помощи водорода и никкеля; точка кипівнія его 170°.

Большой антересь представлають собой представые спирты и ветоны, производимые от менана Молля та на инвентаволь (3) ображень плыную составачко честь мяньмо масят, изы котораго сам выделяется вы крастальнуескомы видь и оставления. Оны кристалинуесся вы бездвыныхы призмахт, облагающихы сильнымы малахомы дерешой мяты тао точка влавлены 13 глу произвымогь стросце

ROTE B

Что ментоль представляеть собой вторичный спирть, следуеть прежде всего изъ того, что при окисления уромовой кислотой опъ теряеть два алома водорода и превращается въ вещессво, обладающее всеми своиствими гетопа. Естопъ этоть называется менто и ъ опт даже содержится въ мятномъ месть. Съелеть цимола можно простедить ыл ментоль при многихъ переходахъ последнято въ цимоль или сто производныя, на основани одного или этихъ переходовь доктывается положение гидро ксильной группы на мъсть 3.

Именно если ментонъ, растворенный во утороформы, обрабатываты бромомъ, то получается дибромментанъ высторато при немощи униодана можно отщенить 2НВг, при темъ получается з и м ол ъ СП < >СН.

Что въ тимот 1 ил вето съ вт о де ит эта гру, ча стота съ челаноложчин ичто ит, того сто оне гри осед валил ев  $P_2 \theta_3$  отщувляеть иј нижеть и даетъ и ета-креволъ (286).

Двухатомный спирть, прои водимый оты ментана. Теринпы С<sub>и</sub>П<sub>1</sub>, (ОН) - Гидрать его С<sub>1</sub>Н<sub>4</sub>О — И.О образуется при стоящи териентивнаго масла С Н<sub>1</sub> съ разбавлениой аютной кислотой и спиртомы вы плоской чашкъ въ течене нъсколы ихы дней. Значить териентивное масло присоединяеть три молекулы воды. Гидратъ терии на обладаеть большой способностью кристаллизоваться: при напръвании онъ терметь одну молекулу воды, послъ чего переглянется безводный териинъ при 258. Гочка илавленія гидрата 117°.

Тершинъ можеть быть полученъ синтетически изъ тераніоди (149). Если это вещество, выражаемое формулой

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
  $= \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} + \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\ \vdots \\ \text{CH}_4 \end{array}$ 

взбалтывать продолжительное врема съ 5° чеой элелогов, то ово при очединиеть два молекулы воды и почти цъликомъ переходить въ геринитидрать:

на основании этого сиятела териннъ можно было бы разсматривать, мака дюксиментань (1,8) это донущене лодзверждается следующимы артичентами. Во-первыхы тодбъедородной кислой опт, возстановляется въ ментами. Во-первыхы тодбъедородной кислой опт, возстановляется въ ментамы, следувательно опъ со держить скелеть цямола. Положене 8 одни и изъ гидроксильныхъ группы доказывается обистениемы терини, при и мощи жогкой кислота, при чемы получается теребиновля кислота. Опр. изътеть строеніе

которое совершенно исно укалываеть на то, что одна гидроксильных трунпа находится на указанномъ мъстъ.

Строенте самой голеби двой ки поты д казывает и сте в сестя в исъ броми тариато офира и ацего а въ градутивници ка

$$\begin{array}{c} CH_{3} \\ CH_{4} \\ CO + Br \ CH \ CO_{2}C_{1}H_{4} \\ + ZL \ CH_{3} \cdot CO_{1}C_{2}H_{5} \\ \hline \\ CH_{6} \\ CH_{9} \\ \hline \\ CH_{2} \\ C - CH \cdot CO_{2}C_{2}H_{5} \\ \hline \\ CH_{2} \ CO_{1}C_{2}H_{5} \\ \hline \\ CH_{3} \ CC - CH \cdot CO_{2}R \\ \hline \\ CH_{4} \ CO_{2}C_{2}H_{5} \\ \hline \\ CH_{5} \ CC - CH \cdot CO_{2}R \\ \hline \\ CH_{5} \ CC - CH \cdot CO_{2}R \\ \hline \\ CH_{5} \ CC - CH \cdot CO_{2}R \\ \hline \\ CH_{5} \ CC - CH \cdot CO_{5}R \\ \hline \\ CH_{5}$$

теребинован вислога

Для положения второй тя провеньной группы на основания синтеза теринна изъ геранноля мы имъемь выборъ между положениями 1 и 2. Если бы гидроксиль стояль на 2, то этоть атомъ углерода быть бы асимметричнымь. Но теринны истьятелемь, и до сихъ поръ не удалось расщенить его на дъятельныя производныя. Значить, въ немъ иътъ асимметричнаго углероднаго атома, что можетъ быть только тогда, если второй гидроксилъ занимаетъ мъсто 1.

При отнимани отъ терпина воды паряду съ другими веществами (см. ниже) получается соединение С, Н.,О, не обладающее ни спиртовыми, ни кетояными свойствами. Оно тождественно съ цли е о темъ, составной частью безчисленнымъ эфиркымъ маселъ, особенно богаты имъ эвкл-

линтовое в цинарное (Olcun, сиде) маста. Из основани его образования и свойствъ динео тът причинають състе

цинеоль

371 Среди пепредъльных прои водных ментана есть также очень важных соединенія.

Углеводороды С. И на ываемые менте наминеть одной двойной связью въ молекуль представляють мало интереса. Но отг нихъ производится спиртъ тершинесть и кетонъ пулегенъ, о которыхъ слъдуетъ здась упомянуть,

Териннесть С, Н. О сотержитея въ иткоторыхъ эфиринхъ мастахъ, нахиеть лаздънцами и сиренью, идавися при 35 и кинить при 218. Онъ находитея въ очень близкомъ роденва съ териниомъ, при взбалъввании его съ разведенной зърги ки сотей онъ перехотить въ ги прать териниа, наобороть, постъдвес сосдинете при длистви того же самато реактива легко терветъ воду и превращается образно въ тервинесть. Поэтому относительно его структуры из чио дум,ть, что сна близ у къ сърхктурь териниа; можеть бъть сще только взърось о юмь, какая изъ двухъ гидроксильныхъ группъ его от центвется въ зидъ вода съ атзмомъ водорода. Если при этомъ мы примемъ во висмано. Что я въстна активная форма териниесли, то мы легко принемъ къ заклюденю, что это дольких быть гидроксильная группъ 1, и сперть долженъ имъть слъдоводую структуру:

такъ какъ вт этой формулѣ угтеродный атомъ 4 асимметриченъ; напротивъ потеря воды между атомами углерода 4, 8; 8, 9 гили 10) или 1,7 не могло бы произвести асимметрический атомъ углерода въ молекулѣ.

Пулетонъ С. Н. О представляеть собой главную составную часть деневаго полейнаго масла: онъ кинить при 222° и пахнеть перечной мятой Велъдствие образования обсима онъ можеть разематриваться, какъ кетонъ; при возстановлены натриемъ и синртомъ онъ присоединяеть четыре атома водорода и перехсдить вы ментоль, откъда ельдуеть, что карбонильная группа запимаеть вы мотекуть подожение з Двойная евизь находится мен у углеродилми атомами 4 и 8, такъ какъ и при окислении и при пагрът, ни съ водой пулетовъ стщен исть апетеръ:

Изъ проязводинахъ ментана съ двумя двойными связями съдуель прежде всего упомянуть углеводороды: терпинолень, ф- и 1-лимопены, а также ихъ рацемическое произваное, дипентень. Они имъють формулу ( Н. Терпино тепъ капитъ при 185, онь получается при книячени терпинеота съ растворомь щанелевой кислоты, при чемъ происходить етщеплене однои молскулы воды. Теорегически отщеплене это можеть происходить двояко:

Талъ какъ терши мень ыпически недвистень и происходить изъдъягельнаго оптически вещества, то онъ-долженъ быть лишенъ евоего асими гричнаго углероднаго атома, это можеть быть при формуль 1, такъкакъ въ формуль 11 углеродный атомъ 4 асимметричевъ, какъ я въ самомъ тершинеоль Послъдняя относится къ оптически дъягельному димолетту, содержащемуся въ безчисленномъ колячествъ эфирпыхъ масель и сорговъ тершентина. Онъ обладаетъ притивить запахомъ тимоновъ. Его структура видна съ одное стороны потому, что онъ получается также изъ терьинеоли отслепениемъ воды при помощи кистаго сърновислаго калия, а съ футои стороны, присоединяя 2НВг, даетъ тотъ же самый дибромментъть которыя получается и изъ териния при замъщения гидроксила бромомъ:

При сувшивания равных в въсовых в частей d- и l-лимоненовы получается д и и е и т е и в, который также находится въ терпентинномъ маслъ. Онъ образуетъ, какъ и лимонены прекрасно кристативующияся тетраформистыя производныя, чъмъ доказывается присутствие двухъ двойныхъ связей въ его молекулъ.

Важный относящийся сюда кетонь представляеть собою карвонъ С Н<sub>14</sub>О. Онъ образуеть главную составную часть тминнаго масла и обладаеть характернымы запахомы последняго; точка кипына его 228°. Онъ етонты выблизкомы родстав сы карвакролемы,

который получается изъ него нагрѣваніемъ съ ѣдкимъ кали. Карвакроль содержить гидроксильную грувпу у углероднаго атома 2, такъ какъ при нагрѣвани съ Р.О., отщепляеть пропилеиъ и даетъ ортокрезолъ. Поэтому положение карбонильной группы въ карвонъ должно быть тоже на мѣстъ 2

Что карвонъ представляетъ собою ветонъ, видно по образованию ниъ оксима (карвоксимъ).

Карвоксимъ получается также при присоединения къ лимонену улористаго интролила и при послъдующемъ отщепления НСТ;

Лимоненъ Нитровохлоридъ лимонена. Карвоксимъ.

Отсюда видно, что въ карвонъ существуеть двойная связь  $\Delta^{s,g}$ . Для второй двойной связи этотъ способъ образования предоставляеть еще выборъ между  $\Delta^{s}$  или  $\Delta^{1,f}$ . Такъ какъ при образования терпинеоля изъ терпина образуется двойная связь между двумя углеродными атомами кольца, то она является въроятной и здѣсь. Что вышеприведения формула карвона вѣрна, можеть быть доказано помимо того совершенно точно прямымъ разложениемъ молекулы, о чемъ мы не можемъ здѣсь говорить болѣе подробно.

## Полициилическіе терпены.

372. Существуеть ибсколько углеводородовъ С<sub>1</sub>, Н , въ которыхъ можно допустить одих только двойную связа, такъ какъ ощи могута присоединять только двъ одноатомныхъ группы или два одновалентныхъ атома. Такъ какъ ощи отличаются отъ часыщеннаго циклическато ментана С "Н , на четыре атома водорода то необходимо допустить иј исутствие въ ихъ молекуль еще второй кольцевой связа. И эти соединения, и ихъ производныя стоять въ бли комъ родетвъ съ цимоломъ, но большей часът опи способны переходить или въ этоть углеводередъ или ето производныя Опытъ показать, что эта вторал кольцевая связъ можетъ осуществлятьси тремя способами, какъ это показавають статующия борму за

Третичный атомъ угтерода изопропильной группы въ кольцевой (или "мостовой") связи образуеть въ карант три-, въ пинант тегра- и въ камфант пентаметиленное кольцо. Разсмотримъ по порядку изсколько представителей этихъ трехъ группъ.

Самъ каранъ неизвъстенъ; напротивъ извъстенъ предъльный кетонъ к аронъ;

Каровъ.

Это не естественный продукть Строеніе его устанавливается на томъ основани, что онъ превращается какъ въ производныя р-цимота (разрывъ триметиленной связи 3,8), такъ и въ производныя метацимота (разрывъ связи 4,8).

Важивищимъ представителемъ въ группѣ пинана является и и и е и ъ С "Н". Онъ образуетъ главичо составичо частъ териентиннаго масла и вслъдствіе этого очень важенъ въ гехническомъ отношении. Онъ оптически дъягеленъ и извъстенъ въ видѣ право-лѣвовращающихъ, а также и въ видѣ недѣятельной формы, кипатъ при 156°. Что опъ содержить одну двойную свя въ доказывается способностью его присоединять соляную кислоту. Если пропускать сухой хлорастый водоредъ въ охлажденное териентинное масло, то выдѣляется соединене С, Н, «ИСІ, получивинее назване и с к у с с т в е и и о й к а м ф о р ы, такъ какъ оно в по виѣшиему виду и по запаху похоже на камф ору. Пиненъ легко присоединяетъ также и хлористый нитрозияъ.

Теперь иниену возбле приписывають структуру:

Присутствие тетраметиленнаго кольда допускается между прочимъ на томъ основания, что при этомъ допущения легче всего объяснить себъ строение изкоторыхъ продуктовъ окисления иннева, ъщть и и и о в а я и и и и в о в а я и и и в о в а я к и с л о т ы.

373. Въ групп'я камфана на первомъ и тап'я по представляемому ею интересу стоитъ к амфора С Н<sub>в</sub>О. Едва ли есть какое инбудь-другое органическое вещество, которое изсл'ядовалось бы такъ много и всестороние. Обыкновенная правовращающая камфора (я по и с к а я к амфора) подучается перегонкой древесины камфорнаго дерева въ стру'я водяного пара. Она представляеть бълую мягьую кристаллическую массу, во поняющуюся уже при обыкновенной температуръ и обладающую своебразноьмъ запахомъ. Она плавится при 178,7° и кипитъ при 209,1°.

. Нам торный запахыт свийствий от мистимы соединевнимы вы частицё, уследова которых гамбие ы вст вст роды Ваконимость метту запахому и химическиму стрениему дока сще мажо выявлена. Часто наблюдали, что соединения сы двойной связью — испратный.

Камфора представляеть собой предъльный кетонъ (тасъ какъ онъ не въ состояни давать продуктовъ присоединения) и ображеть оксимъ. При возстановлени она переходить во втормчиый спиртъ, бор не олъ или бор и ист ую камфору.

Вийста съ карбонильной группой молекула камфоры содержить одну метиленную группу. Какъ было уже показано въ и 213, въ группъ—СН - СО водородъ легко замъщается группой оксима при обработкъ амилиигритомъ и алкоголятомъ натрія. При этомъ получается въ данномъ случаь и зо и и тро з о к а м ф о р а (точка плавл 153°)

$$C_{*}H_{O}$$
 $C_{O}$ 
 $C_{O}$ 

Исть последней оксимную группу можно отнять, при чемъ получается камфорный хвнонъ: СН<sub>14</sub> СО,Н

ется камфорода, то кольцо разрывается, присоединяется 20Н и получается камфоры кислота С,Н<sub>14</sub> СО,Н

ется камфоры камфоры кислота С,Н<sub>14</sub> СО,Н

сто, нь оторая можеть быть получена и прямо изъ камфоры кислота востідней ет алотной кислотой. Отсюда ясно, что, зная строеніе камфорной кислоты, мы будемъ віать и
строеніе камфоры. Обыкновенная камфорная вислота вращаеть вираво,
она плавится при 1871 Пявьствы четыре оптически діятельных в камфорных кислоты, именно право- и лівовращающия и кроміт того правои лівовращающи в сокам форныя кислоты, имівощи то же строеніе, что и сама камфорная кислота Отсюда слігдуеть что вы молекулів
камфорной кислоты должны существовать два неравноціянных асимметричных уплеродных в атома (191).

При энергичномъ окислени камфорной кислоты получается трехосновная оптически дългельная камфорововая кислота, строение которой можеть быть твердо установлено какъ разложениемь такъ и синтезомъ ея. Если ее подвергнуть сухой перегонкъ, то она расщепляется на тримети тянтарих ю, в тома стиниую, утотьную кислоту пуклеродъ, что видно изъ слъзующей формулы.

Сиптезь ен приводить из той же самой структурной формуль. На этомъ основания мы можемъ составить формулу камфорной вислоты, в эторам лучше всего объясняеть ся своиства.

На основани этихъ свойствъ и останавляваются на выпоправедовизи формуль камфоры (ъвставленной Бредтомъ. Какъ видно о этоп формуль, молеку на камфоры содержить два неравноцъиныхъ и асимметричныхъ углеродныхъ атома, показанныя восымъ перифтомъ

Ноложение карбонильной группы въ кам рерь опредължена по ем способности превращаться въ игрвачро пъ лодъ двиствиемъ пода въ этом с соединен и гидроксильная группа стоитъ въ эргоположени съ метилу тем выше) Если въ борвесъть, содержандемъ группу (ИСИ на мъстъ гарбонильной группы камфоры, амъстить зидроковльную группу подомъ, этикученный годи ет лий бор в илъ можно возстановить въ камфант;

Но при перехода СО ва СН оба асимметрянных в атома вамформ исчезають И даиствительно камфань опически исдытелень

Формула камфоры со тержить изопропильную группу, что подтвер ж цается и легнизь переходомы камфоры вы дамель при пагравани са сърнистымъ фосфоромъ.

Въздкаючено вужно сще упоминуть, что К м в ка у асось произвети - твый си тем камфорной кислоты посль котора о вышегрыве с ики формуть ст кикъ и савой камформ, польта счигаться ок счательне и к кан стр

### Бензольныя ядра, связанныя между собою при помощи углерода.

Иростийнимъ случдемъ этого рода является тогъ, когда два бензольныхъ вдра не восредственно связавы между собой. Слода включиются всъ такъя тъд, въ которыхъ соединење сензольныхъ ядерь происходять при номондъ одгого язы пъсколатихъ устеродныхъ атомовъ. Иъкоторыя изъ этяхъ тъдъ мы разсмотримъ здъсъ ближе.

## Дифенилъ С.Н.-С.Н

374 можеть быль полученся сыптезом, Филт на язы брембензола и натря Другая реакди, по зоторой получности производныя дифениза, именно перструнипровы вирызобсизола за бен идинь нами уме изучена (301). Если отвять амедогрунны постырнаго деастированием, то получена стоя диф и из. Туть ми видимы умазавие на строение бевзициы. Простъянны способы получения дифенила состоять вы надражания водбензола сымство раздрабленной мадыю до 220°, Другой способы умазаны вып. 313 б. При обистения дифенить дасты бензойную кистоту, чы, такы же какъ и сто получение спитезомъ Филтина, дасты умазание о сто строения.

Колилество возможных в продуктовы замыщени дифенны конечно тораз собольше, чамы золичество ихъ для бензола. Однозомыденный продукт, можеть имать три изомерных в фермы, смотря по тому, стоитъ ли труппызамыщен а въ орго-метл-изы парадол кен и по отношению къ мъсту связи обонуъ бензольных в ядеръ, въ двузамъщенами производномъ группы замыщени могутъ быть и и объ въ одномь ядръ, или въ разныхъ и т. д.

Бензидник имветь техническое значене, потому что изъ него производятся многіе азопигменты.

## Дифенилметанъ С H - CH - C H

375 мо кета быть получень действиемы хлорыстато безния СДССП «СГ »СГ за безголь нь присутстым хлори по а воминия вибесо перваю может выже применять уторые ый меничень СПС, Елегомович получиот я рыстиемы колератор прозацион екрнол кие оты эт альде ады и и в толь вы присутствы бенеей выказальных дрегать регида получаета дефенилметанты:

$$\mathrm{CH}^{3}\mathrm{C}_{11}^{0} + \frac{\mathrm{H}_{11}^{0}\mathrm{CH}^{3}}{\mathrm{H}_{2}^{0}\mathrm{H}^{2}} = \mathrm{CH}^{3}\mathrm{C}_{1}^{0}\mathrm{C}_{11}^{0} + \mathrm{H}^{3}$$

Тать влев при этих спиталхь име то стмого бейзода можно брать и его производиця, то этимь путемъ можно получить миссочистенные дериваты дифенияметана.

Дифенизметьня вриета пическое т1 ло, изавится уже прв 26 и випить при 2620, пахлеть знедизавил коркон При одислени хромовой кистогой онь превращается вы бен дофено и в (310)  $C_{i}\Pi_{i}$  С $\Pi_{i}$  С $\Pi_{i}$ 

Серуктуја јат према у запавланастем за о пование сатаующих в фастовъ" при оказати по участ и тоб иттек исио срадореност, которые азобразател прорму-

in the the take kake constraint opening the last greensbokucasto  $C_{\mathfrak{q}}H_{\mathfrak{q}}$ 

A DEAD CONTROL BY A CITY OF THE A LOCALITY OF CHARLES AND AND ALLY THE A LOCALITY OF CHARLES AND AND ALLY THE A LOCALITY OF CHARLES AND ALLY THE ALLY

One a tierly second distant, with key thurshall higher distance the result of the res

Little out C Outer that we not require ups take bothe cure that anothers that the about the both the b

$$\frac{\mathrm{c.u.}}{\mathrm{c.u.}} \times - \frac{\mathrm{c.u.}}{\mathrm{c.u.}}$$

complete behalf be appropriate will be the comment

## Трифенилиетанъ

376 получается три п'явстви усрпато алюмия в на утористый бензилицень в безоль ватымь им. смъси бензонило алецегида и бензо- та при д'явстви на нее водоотним моцяхъ средствь (улеристый данкъъ, или изъ угораформа, бензола в \u00e4тс. Онъ образуеть прекрасные безпиятиле пясточки съ точкой плавления чЗ в тольой киплия Зъм

Многіе важные пигменты, розгал и гил ы, суть прэцьводныя этого углеводорода.

Для ихъ получения исходать не изъ самого трифенилметана, но изъболъе простыхъ соединений, которыя при контенсация или окисления переходять въ производныя трифенилметана. При этомъ образование красильныхъ питментовъ, какъ это видно изъ слъдующаго примъра образования малахитовой селени, протекаетъ черезъ три фазы.

При нагрѣвани бензойнаго альдегида съ диметиланилиномъ и хлористымъ получается тетраметил дламидотрифелитметанъ:

$$c(\Pi) \in \frac{1}{2} + \frac{\Pi}{\Pi} = \frac{\sum_{i} N(\Pi)^2}{\sum_{i} N(\Pi)^2} + \Pi + F(\Omega) \frac{1}{N} \frac{C(\Pi)^2 N(\Omega)}{N(\Omega)}$$

это соединение носить также название дейкоснования малахитовой зелени "Уперодный атомы метана" въ трифенилметань получается, слъдовательно, изъ углероднаго атома альдегидной группы. При окислени «РъО, и растворъ сфонон кистоты» получается соотвътствутощий карбиноль: С.Н.С. [С.Н., » дейкосо-

OH

единеніе, язь котораго онь пелучается, представляеть собою безцвётное кристаллическое тіло Какъ аминное основанле, онъ способень из образованно солей цѣйствительно, онъ растворяется въ кислотахъ и при этомъ получаются безцвётныя соли аминовъ, Если же ихъ растворъ начують, то происходить отщеплене воды и при этомъ получается яркозеленый пигменть, двойная соль которато съ удористыми цинкомъ или его плаве левая соль извания въ продажѣ подъ названиемъ ма тахитовой зелени. Это отщепление воды можно объяснить различнимъ образомъ. Обыкновенно полагають, что оно протеклеть по слёдующей схемъ:

$$C_0H_0 \cdot C \underbrace{C_1H_4N \in H_1, HC_1}_{C_2H_4} = \underbrace{C_1H_3 \cap C_1, HC_1}_{C_2H_4} = \underbrace{C_1H_3 \cap C_2, HC_2}_{C_1H_2} = \underbrace{C_1H_3 \cap C_2, HC_2}_{C_2H_3} = \underbrace{C_1H_3 \cap C_2, HC_2}_{C_2H_3} = \underbrace{C_1H_3 \cap C_2, HC_2}_{C_2H_3} = \underbrace{C_2H_3 \cap C_2, HC_$$

Согласно этому допущенно въ данномъ случат, мы имъемъ дъто съ процессомъ, ана югичнымъ образованию униона изъ гидрохинона, когда безциктный гидрохинонъ превраздаетел пъ ярко-жеттый унионъ.

скія соединенья.

Беритеень доказаль что стогь индикаторь вы (емивытном) остояни представляеть собою зактовы  ${\bf E}$ 

и что его крания соти II представляють обяю соединены кароок и люй кветоды съ жиноидной группой.

Тес, да изъ чихъ соетине ни фенатраления выпалается вы свободном вида илитования то они каки делем настоям на перехидить въ бесный да верхуду лактана такой ко перехида предполнатать и лите.

Хинонд зая труп за С. Н., О обязляеть очень обящими хромо вор заян свой-

отх : - хипочанов провик С.И. По тому бо ущение вытро резолы изан

PICA II OBIONE ANTANIE, A POPULAR AND AND AND THEORIE

Крои в того в тиг р в повазать чт. окрыва те все да зависить от в хинопилой гру и и раки си та окраще. Мя ки пот и статрианизалкарбинола  $\mathrm{CH_4O_4}$   $\mathrm{C_6H_3}$   $\mathrm{COH}$  в такте пругих воложих в отпарний (едь сомивая не хипоиргол крир ды, причину той ок у ки, абратию мужно и кать вы изикие ин состоиния их мотеку в кот различения образавной в лай е разливаеть это явлене га до хроміей.

Сабдовательно гра Базы развичаемыя при голученые пигментовъ, суть

- 1. Образоваще в дея корол в а и га производное Н-(СД-NH)
- $\Pi_i$  образование или менинато основава и производное  $\Pi O \cdot C(C_i H_i N \Pi_i)$
- ПЕ образовање самого ингмента, производное С (С.Н., NH.X.)

Пигменты возглановления можно спова перевести възденкоосновяни Дъгэтого нужны два атома водородт

Укрытатично кто фітат ток мерште диздорифентичести от по провиванелля вся на на котором чи милимо за тиза ч и у цуналь о тозтих ве идести. Пропо сети кора творен иго и не основания » 4 ким в стоять ка от в прогавить » 4 ким в стоять ка от в прогавить » 4 ким в стоять ка от в прогавить в канале по ко ичество филой ка ю и то киде т спачала охранивается заеть и легу цело бую развиз и проведить сектри и к 1 тожь о постесерно на обеща чивает я, не даеть в. к мил концова де че об важ и и ея пектрогровод стъ и ликаст в до ликти проведности образованиейся дета в по и денко ть стержить тельку пити чино осветие. То эти овене свирие на анал сично стиление кастоть, превращавляют, какь и сев до основания. И стоят и и мент на поста свирие на анал сично стиление кастоть, превращавляют, какь и сев до основания. По тому иму иму стоя сования по жала раз магливаться, какь и сев до основания по жала раз магливаться, какь и сев до основания по жала раз магливаться, какь и сев до основание.

итя. Тотчасъ же пос 1 прибав его эквичато гото количелва КаОН къ кристал, ическому филсту им имбемь въ растворъ дъйствительное о новалие

которое, однако при 25 г. по протиствии «Ускольких» чесова переходи, в пи ментное основаніе (пеевдооснованіе):

$$((H_s)_s N \cdot C_0 H_s \times (C_0 H_s - N \cdot H)),$$
 
$$((H_s)_s N \cdot C_0 H_s \times (C_0 H_s - N \cdot H))$$

1 готть в показалі, я о крому приматиельщих в состо взишьх у ясис тву и друга везделик су отоввідую своествоми метуті характе изоваткої в выссен дооснованія,

Для ображованы в грарозанняння смесь реполунивна (1 мол) еъ апплияемъ (2 мол) окисляется при помощи нигробензола. Метить то луидина дастъ при этомъ "узлеродный азомъ метала" въ трифени іметаль"

Это пигментное основание даеть съ кислотами красный пигментъ щелочами снова вы фляется изъ этихъ соединеній. При возстановлени цин ковой пылью и соляной кислотой оно переходить въ и а р а л е й к а в и л и и ь НС(С H,NH), бездвѣтное кристаллическое основан,е съ точк, плавл 148°, которое при окислении снова переходить въ ингментное основание. Структура паралейканилина доказывается уничтожени чь амидогрупить при помощи діа зотированы, при чемъ получается трифени іметанъ. Наоборотъ, нитрировашемъ трыфенилметана и послѣдующимъ возстановленіемь полученкаго трипитропроизводнаго мы снова приходимъ къ наралеяванизилу. При окислении послѣдняго по пучается тріамидотрифенилкарбинотъ, который при обработкъ ввелотами отщепляеть воду (точно такъ же, какъ в малахитовая зелень) и даетъ пигментъ

Другой важный пигментъ изъ трифенилметана представляеть собою розанили пъ, который подучается совершенно вналогично при окислени смъси молекулярянуъ количествъ анилина, о-толущина п р-толувдина, при чемъ "углеродный атомъ метана" получается отъ р-толувдина

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{H.N-C. } \\ \text{H.o.y.} \\ \text{H.o.y.}$$

Въ качествъ окислителя примъняется интробензодъ.

Соляновиелая соль основания розанилина съ одиниль авливалентама вислоты представляеть собою фунстить, состоящий въ твердомъ видъ иль великолъппыхъ зеленыхъ съ металлическимъ блескомъ вристалдова, по растворьжощимел въ водъ съ яркокраснымъ цифломъ.

Цкътъ фуксиннымъ растворовъ обусловлявается одноатомнымъ сапровомъ (СъН N), такъ какъ такон растворъ понимируется дочти нацьло, ибо его молеку парная влектроні ободкость возраслеть при да цвятиннемъ разбавлени голько очень слабо. Гочно такъ же растворы всѣхъ фуксньо вымъ со юй (мюрыстымъ, бромистымъ, сърновистымъ и з. д.) при одниа-ковомъ молекулярномъ разбавлены раствора нубютъ одниъ и тотъ всенестръ водощеми, что указываеть на одну общую всѣмъ составлую часть (катюмъ).

В: Сольдом, комичеств солд св кислоты фумлинь разворяется почли безт цятть тако каки если розневимиль в демя ввивалилтами кислоты окражены ви жетый цявля красила о эталомиый кат оп, перех цита възделый гредатомкий Однако ти соли легко полиери эстем гладалитический дислодиали, так в какъ до вливали торо отяноси лаге раствора вт воду нова получает и красиле спредпикавайе.

Существуеть большое количество производныхъ парарозанилния к розанилная, въ которыхъ водородные атомы амидныхъ группъ замъщены альплычыми группъ замъщены принами Все это красильные ингменты. Чъмъ больше метильныхъ группъ они содержатъ, тъмъ болье филетовый оттважкъ прообрътаелъ ингментъ (333). Пентаметилнарарозанилинъ и въстень въ продажь подъ названиемъ мет и лфлодета. Если же въ каждой амидотруппъ розанилива атомъ водорода замъщенъ фениломъ, то получается чисто голубой ингментъ, анилиновый голубот.

Метанфилеть гозучають окисы лемь динетилекалина улоры ватокалев и солью и улориой мідлю, при чень одка в т метала пыл грука здасть "металина атомъ углерода".

Голубол анизиловий питмети в хлористый трафези-розагмины и изучается при нагръватии роза литиза съ дъятизом в и съб и киси тъл същр блюбово Амидогруппы розазивани, амиданства и и томъ ази дъзмът, то за как в зевобода заминак в възмъжается ки логод објез в реде съ смершенио дъл од ичелъ објавова до дифениљани за зави за сод објезова дъ дифениљани за зави за сод објезова до дифениљани за зави сод објезова до дифениљани за зави за сод објезова за сод објезова до дифениљани за за сод објезова за сод објезо

377. Извъстны также писменты, которые позучаются изы и и сроксильных в производных в трифенилменана; однако она имъюзь меньшее зичение, такъ какъ книксируются гораздо срудиће. При далючиро-

вании розани нипа подучается. пакр., розоловал кисложа С ( 
$$\Pi_{\rm C}$$
 ) (  $\Pi_{\rm C}$  .

Малахитовая ждень такъ же, какъ гарарозанидиновые и разовиливые ингменты, окранивають шерсть и иле и а жногредственно, а удолуатобумажныя тканн—только по протравъ.

Другими поиментами, родетвенными грифеки (метану, являются уже упомянутые фталенны (337).

Modern of our black of the high two particles between the continues of the

#### Дибензилъ.

378 Дабензить можеть быть получень (вистыемь натра вы хазристый бензиль:

CHACH 
$$(1 + N_A + A_C)$$
 H  $(2 + C)$  A  $(1 + C)$  A  $(1$ 

1 го мышо часчить началь 1 жже симметриченых дифениямиямих, плавится онь при 52°.

Character and the entreprise of  $C_nH$  ( H = CH + CH  $_n$  cross that it is a constant part of the constant part

римення и променана воторым щи этом в источность расщенняем. на стинбент и ваотистовислый натрій:

$$2C_aH_a \cdot CH \cdot NO \cdot ON_0 = C_aH_a \cdot CH \cdot CH \cdot C_aH_a + 2NaNO_a$$

Ити остине вем и Сомо и то лау-цим, от цен сомм и 2HBг, на и стабена голучается то ла в с  $C_0H_0 * C_0 * C_0H_0$ , вограм и и о тару — ом воз за озле на спова можеть быть превращенъ въ стилбенъ.

р двинчоски пост  $H_2N*C_3H_4*CH\simeq CH*C_6H_4*NH_2$  году ч сек с и дела морименто и и  $C(H_2C*C_3H_4*NC)$  — вистимът си причата растворя. Газа в кази с ч чем — получающать и гама на решения с и и сек и поредолить и опостнова се и с мыда сое и и са с Сисъ — реша в с с с с с с в и и соли в в мати рыдът дела мо с ч с пи в минтев

379. Пров водныя дыбсизита полужного ковденсаціей двухь молетуть бензовично азыденица поды дыствисмы циавистаго казня, такы получается безга однять:

$$(H \bullet C \xrightarrow{H \to 0} C \bullet C H \xrightarrow{\leftarrow} (H \bullet C \circ C H \circ C H \circ C H \circ C H)) H \bullet C H,$$

Онь обладаеть своистьами ветоностиры, такь какъ, присоединян два атома водорода, переходить ві двухатомими спирть, гид робо и зони ь С.И.,-СНОН-СНОП-СП. логда какъ при облидения его получается бей зи гг. динетонь, С.Н.-СО-СО-СП. Въ бейзовић находится хараттерими для сахаровь комилексь. СНОП СО (216), и двиствилеть по мы встрізаемъ у этого сосдинена слособлюсть из характернымъ резкціями сахаровь; такь онь возстановляєть щелочной растворь мідлі и сёразуеть озазонъ.

-иу жиги отат водорувать ствица вои эж побоз жевенжатор одно ан изака и желиль во жевениль во жевениль во жевениль во жевени и как и жевениль во жевениль во жевениль во жевениль во жевениль объекть и как и жевениль объекть объекть

Ига нагрівальн со свиртовым растворомъ здваго каля бензонтъ дрисе дноветь 1 мод НДО и при этомъ предеривваеть интрамотель имъ перегруппировку, которая эмфеть сходство съ образованиемъ бива-колина этъ пинакона (156). Ислучается бевз говая кистота

## Соединенныя бензольныя кольца

Въ введени къ втоп части (269) соедивенных которыя системы были одредьтены. Подъ ними новимають соедилениясь изскольками бензульными ядрамы, у которыхъ изкоторые атомы утлерода общи Таки соецияения находятся во фракцияхъ каменноутольной смоды, заглящихъ при высокой температуру (277).

Вторая и треня фракци карболовое масто и креотогное място содержать паряду ст фенолами, главными образомы, нафтилинь Антраценовое масло сотержить антражент, фенонтренъ и еще ньогрые друге утлеводороды. Здъст могуть быть раземограны тозько три иззванныхъ соединенія.

## I. Нафталинъ С. Н.

380 вахониза г. больших годичествахь въдаменноугольногом и и легко можеть быть добыть изъ кея въ чистом состояния, бриста глы сърого нафталика, которые вътдължотся при охлаждени потена, полученнаго между 170 и 230 сначала отпрессовываются иля удаления кизъ примъсен и затъм нагръваются съ пебольшимъ комчеством кондентрированной сърнов кислоты иля превращения примъсен дъугого роза въ ветегулия сутыбокиелоты Затъмъ и ифталина отгоняется въ струъ в сляного пара или возгоняется.

Онь пристати очесь въбестинихь изсточьохь, и павищихся при 80, и винихь при 218 г нерастворимь въ водь, но тегьо растворимь въ горячемь спирть и эфирт въ холодиемь спирть растворяется очень ил х с обладаеть очень характернымь запахомъ и не смотря на высокую точгу кинфия очень летучъ Нафталинь всегда находится въ свъти и номъ са съ и повышаеть си и свъта послъдвято. Въ техникъ красильныхъ пигмевтовъ онъ находить широкое примънение. Содержание его въ каменноугольной смоль объясняется тъмъ, что громадное количество соединений, при пропускании ихъ паровъ черезь раскаленныя трубки, даеть нафталинъ. Аналогичный пролессъ идеть конечно, въ регоргахъ газовыхъ фабрикъ

Для нафтальна пред юдена саваующая структурная формула (363).

Эта формула подтверждается иногнин синтевани.

Гакт получается гидропентыное гром всерое задлали в са нафес г по с вгръвании фенианаопротоновой вислогы:

Нафталина обладаеть вполив характеромы арсматическаго угленодорода. Такъ при обработкъ азотной кислотой оны даеть интросоелинене при обработкъ сървой кислотой – сульфокислоту, его гидрогентилна соединения обладають характеромы феноловъ, амитопроизводных длазотируются и т. д. Для нафталина, такъ же какъ и для бензола, не удалось палъти структурной формулы, у влетворительной во всъхъ отношени уъ Формула, апалогичная формуль, образола, танной Кекуле,

имћетъ очень многоза себа, из ее зчено трудно ародольни себт во пространствъ.

Вопросъ о вистренземь строения бензола и нафталина, а завле друпиль соединенныхъ кольцевыхъ системъ не имфетъ практическаго значения, такъ какъ веб изомеры могутъ быть выражены нижеприведенной упрощенной схемой, при которой внутрениее троение совершение не принимается во вниманіе.

381. Число в юмерных в продуктевъ заміщення для нафізацива понабіжно гораздо больще, чёмъ для бензода Число ихъ совершенно согласуется съ тамь, которое мы должны была ожидать на основанля данной формулы, и въ этомъ факть послёднее подучаеть дальнёйшее подтвержденю.

При структуръ

возможны даа изомерных содновимыщенных соединения. Имен ю, вымыщение можеть происходить у азома углерода, который связить непосредственно сь однамы изы двухь общихы углеродных ватомовы (1.4. сл.ш.8), или на выкомычной дь одномы изы другихы, стьюе равнодынных вежду собою. Вы двиствите выости и изысны раз ряда изомерных одновымыщенных в сединении, ихы обозначають х-с сдинеными если всму дели однивных выдородныхы атомов. 1, 4, 5 или 8 и 3 соединениями, если вамыщень водородь 2, 3, 6 или 7.

Количество двукамъщенныхъ производьную очего, велико, Каза детью видъть, при двухъ одинавевыхъ группахъ замъщения возможны тесять изомеровъ при двухъ неодинаковыхъ четырнадцать' которые и могуто быть дъйствительно получены.

Конечно, количество изомеровъ съ тремя одинаковыми группами замъщенія гораздо больше, и еще больше съ тремя исодинаковыми. Положеніе группъ замѣщения въ настоящее время обозказается по большей части данной въ вышеприведенной схемѣ пумераціей. При замѣщения мѣсть 1, 5 п. 4, 5 потучаются такъ называемыя перисосоимения; они во многихъ отношенияхъ схожи съ оргосоединениями. Напр. п.е.р.п.н.афтатиндикарбоновая киз лота способна, какъ и оргофиалевыя, образовывать ангидрицъ;

/\_\_\_\_\_CO₂H

382 Всті јетвие большого вольчества и омерово проваводныхъ нафналяна опредълене положеня группъ во многихъ слудаму в затруднательно: пласствы многія прои людения, въ когорыхъ положение группъ заміщення является сомнительнымъ до сихъ горъ. Вообще при опредълени положенія группъ въ м лекулахъ и врізтиновыхъ производявуъ можно руководствоваться правилами, данными для опредъления положения группъ въ производныхъ бензода, переводя соединения съ непъявстнымъ положешемъ группъ въ такія, для которыхъ положения эти извъстны

Другима важныма вспомогательную средствомь для опредаления подожения гранна здась является окисление, при помощи которато мы можемъ опредалень не только то обстоятельство что эти группы замащения
намодятся въ одноми язи въ разныхъ яграхъ, не можемъ даже составить
предгладене объ ихъ взаимомъ положени. Предиджими вапр., что
намъ ихъно опредалить положение интрогруппъ въ динитроварталинъ.
Гези закое соединение дастъри окисления фта извую кислоту, то мы знаемъ, что объ интрогруппъ изходятся въ одномъ ядръ, вменно въ томъ, которое всчезаетъ при окисления Тели полу гастел дв игрофта текая кислото ебъ группъ находятся течно такъ же въ одномъ ядр4. Опредълсине
положена пидрогруппъ въ этон динигрофтальной кислотъ дастъ въ таломъ
случать положение яху и въ нафлатицъ. Если наконе дъ продуктомъ окисдения бу истъ моновигрофта тевля кислота, то въ как дому даръ находится
по одном антрогруппъ и мъстоно ижене одной янгрогрувъ ка опредъта си
изстъ дованиему стоп пъпрофта текой кислоты

## Продукты замъщенія.

383. Томстоги пъртстина мети с втял- и т с состинения пе имъють больгого чта сния ихъ можьо не лугать, какъ по способу Фиттига, такъ и оспособу Фитега, такъ и оспособу Фритега и Брафта (278 1 и 2), ж-метили афта-тили афта-тили афта-тили афта-

линъ твердое тъло, илавящееся при 32°. При окистени они длють държафталликарбоновыя кислоты, соотвътствующия бензойной кислотъ и длющи дри сухой перегонкъ съ известью нафталилъ.

Ври дайствии хлора или брома на кипящий нафталина получается 2-хлор- или бромпафталина, галоида которыхы пысколько подвижите, чамъ галоиды соотвытствующихы бен слыныхы производныхы, однако, и эти соединения остаются пен мизичами кри кипя чени съ задкими предочами. То же пужно съззать и о соотвыствующихы β-соединенияхы, которыя долу чаются не непосредственнымы дайствиемы талоида на нафталины, а иты другихы β-соединены самицо- и сульфопроньводныхы по способу, примивы мому для получения бен юданыхъ производныхъ.

384. Большое значене для одредблены положены группь въ пронаводныхъ навргалина имбетъ продукть дбйствия конценурированной азотной кислоты на изфталинь, 2-и и гро и а ф т чли въ При возстановлении опъ перехедить въ нафтиламинъ который съ своей сторены путемъ дказотированил превращается въ тотъ же самый нафтоль, который получается изъ фенцинопротоновой кислоты (380): поэтому овъ долженъ быть 2-соединеніемъ.

(в опредъленемъ положения интрогруппы въ этомъ интропарталинъ дается и положение очень многихъ другихъ группъ замъщения, такъ какъ кромъ ги дрокенда на мъсто этом группы можеть вставать большое количество другихъ группь, или атемовъ Всѣ эти вещества принадлежатъ къ α-ряду и всѣ изомеры должны бъль, зъдовательно β-соединеними.

а интронафталинь представляеть собой же пое кристаллическое ве щество съ точкой плавлены (d.), изомерное 3-соединеное также желтато цвъта и илавится при 79°.

385 Обътномерных в моносу вырокисловы получаются пра нагръвани пафталина съ концензрированной сърной кислотой, объткри сталличны Тели нагръвање доводить голько до 80°, то получается влавнымь образомъ и вислота сели же новыенть температуру до 160 го влавнымь продуктомь оказывается β-кистота, такъ какъ и-соединеное превра цается при этой температуръ въ β-кистоту.

Ситавлением съ букамъ кали илъ сульфовислоть получаются и а ртолы С. И.ОН которые лилогачны феноламъ бин содержатся и из каменноугольной (моль изнафтоль иливителири 282 венафтоль плавитен ири 122 и гивътт гри 288 Гидроксильная группа пафтоловъ замъщается легче, чъмъ гидроксиль фенола. Нафтолы растворимы въ букихъ щелочахъ. Водный растворъ изнафтола даетъ съ хлорниять желбаомъ фисистовыи хлоньи вый осадокъ, а βзалфтолъ обращия тетя при втомъ въ веленый цибътъ и происходить осаждение вздиль фетоя при втомъ въ веленый цибътъ и происходить осаждение вздиль ф

тода НО-С П - С. П - ОН Фотетовый о држк догорый даеть 2-нафияль, въроятио, представляеть собою жеть из состыение 2-д и и и фиола.

386 а и 3-а афтиламить в СПАН получаются при востановления соответствующих в интр соединель в то большел части получаются выправнеми 2- и 3 и ид потовы с сольо в асыми амов иноципловов или имуонановления в солями х-на) из плинить твердь, илавител при 50 и обладаеть ванахомы испражнены, в эротног 3-нафинаминь илавитея при 112 и и инте безь ванаха запымь оба изомера от принисия другь отверущать у но со и с со дней я съ уториями же и эмь и и другими окислителями дають толубов остовь, тогда кагт 3 с в дитене с уторами, же инзомъ не реатируеть.

He characted was a few of the following rest the fat operation of the following in the course of the control of

If it is the tension of the property of the description of the description of the second of the description of the description

Сък. облага о селедни физилодини от иметя та права от с го оздолжа, по важе си селедны вистем сицина о о ога а содержить метильную группу

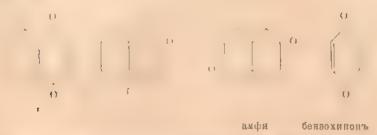
What, extroq asha no actions, so assessed that the particular and the file of the control of the

Динипро-2-и от от в получаетет рыт чемы деятной кистоты из а из втоты можеты стальных, ричемы становрания на мытьюте с интрирумным и Вытровых стальноский мажене жет, ато инимента Марціу станов становий переть и семы бейс про-прявы вы положеные пыте при питрир еси и станов перет переч пе

Нафтионова кветота. 1 4 нафтиламинеульфоновая кнегога 
(МН мр. детавляеть собою одну изь плаболье извысти. Хъ производныхъ нафталина.

Она представляеть собою крыстал имееть е тъдо и и юхо растворима въ водът получается судьфурпрованиемъ з-нафтиламина. Ее готовыть фабричьямъ путемъ, какъ исходный матеріаль, для краспаго конго в другихъ в вументовъ. Растворы ся солен обладають интенсивноп красновато-голубой флуоресценціей,

Павъстны три хинона нафталина:



жизностиновы С. Н.О. получаевся при обя лении многихь апривностахь выфразлива или разпроизводнахь (1, 4). Но больной части однако его готовыть о ок вчиемь самого завралива гипищимы распоромы хромолон и уксусьой австоть (счособь образоватья, не имьющи себълна логова при получении дрогию динха безгота). Ось гристализуем изв спарта во эрко желтых) истах, съ точеой илиления 125. При обислев и опы стеть для извую выс оду, чемы доказывается, что оба кислотиыхы агома связлим С. одинмы и тёмт же ядромт, затвив оны реагируеть са тигровентими мы, образуя ок ямы затя структурную формулу и изфтохинова, мы можемь определить рермуты стросия другихь двупроизводитуь тазы какы, если вы такомы двузамащенному вытесление группу, замыдены при обислении призолить ось этому хиногу то тъмы с мимъ доказывается, что терезь измы 1 4-производия

 $\beta$  на  $q_{\rm C}$  о  $\chi$  и годи. ( $\gamma$   $\Pi_{\rm R}$ ) подуженея при общетены амьдона  $\beta$  года. (1, 2).

Амфия или 2 G-выртом водументся при окименая соотвытетвуводно доженнафальна первые в свища вы осньованомы расныерв

Пзь эпих нафтомню льь только амфи измерстых имьеть то же самое распотожене объямь ружить СО по основает о съ деннымъ связить, какъ бензомноне, см. сюрму изг. а зъ мемическомъ оснолении ень имъеть еть но удним больное ех сетво. Обя быстро обистяють холодный разбавления и растворт тъдоводорода, ократътвують из толубой цвътъ жолькостожерови вигводородь, окае, глоть сърнистую киспоту и т. д., жътфтомнонь не прожитель эпих свойства, по по залаху и тетучести сходевь съ бензомы домъ рысь раствора подисято водорода, но дь аеть толубымъ в събе уд и огис жеть сърнистую киспоту. Однако онь какъ и амфи соединени не тетучъ, и повтому нестахучь. Вев тря нафтомиюна грасного цьът с

#### Продунты присоединенія нафталина

388 Извъстны вев ступени (идрирования нафталина, начивая отъ С<sub>т</sub> И " дит ид розгафта ти и а. до С<sub>т</sub> И<sub>ва</sub> додекатидронафталина, обличающими пругъ отъ друга на два алома водорода. Первое соединение по дучается при обработкъ нафталина натряемъ и спиртомъ. При обислесли его получается о-фенцаецдуксусная кислота, что видно изъ слъдующей формулы:

нартальный ди идропафталины с фенилилук усланым и Во этой формуль водородь располагается на сопряженным цвойнымь свизимы (134) у 1 и 4 соотвътственно теории 7 илле.

Изъ гидрированныхъ производныхъ замъщевнато нафталина дучновето извътны тетрагидронафиаламины, и является твердо установлениимъ, что въ инхъ происходитъ присоединение водорода только къ одному ъдру. Это видно между прочимъ по продуктамъ ихъ окиеления

Если β-нафтиламинь воздановлять при помощи патря вы виницемы амиловомы спиртв, то получается тетратвдросое дипецте ( Н ХН,, которое почти по всвых своимы свойствамы похоже на предывный амины) оно обладаеть сильной ще ючной реакцей, призигиваеть углекие юту воздуха, нахиеть аммакомы и не даеть для юсоединеный. Четыре водородилую атома волили вы бензольное ядро, содержащее амидогрупцы

такъ какъ при оклечения этого соединения хамедеовомъ подучается тидерокорично-о-карбововая кислота СП $\frac{\text{CH}_*\text{CH}_*\text{C}}{\text{C}}$ , эбразование кото

ров хорошо согласуется съ данной структурной формуной, если окислене происходить по мъсту ут пероднаго атома, свызаннаго съ МЦ.

Далыгинимы доказательствомы того, что четыре водородныхы дтома присоединяется кы одному беззольному ядру, состоить вы томы что тетрагидросоединение неспособно присоединять бромы. Если бы вы каждое ядро вошли два водородныхы атома, то получилось бы вещество сы двойными связями, которое должно было бы моментально присоединять бромы. Поэтому названное тетрагидросоединение должно разсматривалься какъ бен юлъ, который имъеть предъльную боковую цѣнь «CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH(NH<sub>4</sub>)» СH<sub>2</sub>—, присоединенную къ цвумъ уклероднымъ атомамъ, стоищимъ въ ортоположения.

с-нафинламинъ также способенъ возстановляться амиловымъ спиртомъ и натриемъ. Однако получаемое при этомъ тетратидросоеди пецтеръжо отличается отъ предъдущаго, такъ какъ у него сохранились цъликомъ вет свойства ароматичесьихъ аминовъ оно способио дазотироваться и не обладаетъ аминачнымъ запахомъ Структура этого соединени изображается формулой 1:

гакъ какъ и п. того бетовтельства, сто ого скакъ тетрагидросоединение) неспособно присоединить брома, мы заключаемъ, что снова всъ четыро водоредныхъ атома вонали въ одво и гро. Го же самое явление наблюдается въ тъхъ соединенияхъ, которыя и с содержатъ амидогруппы За это прежде всего говоритъ то обстоятельство, что продуктъ во становления цълккомъ удерживаетъ характеръ ароматическаго амина, и, во-вторыхъ, что при окисления хамелеономъ кольцо, содержащее группу NH<sub>2</sub>, отнадаетъ, при чемъ получается адиния ова я кислота П.

Сабдовательно, тетрагидро-2-и сфтиламии в должень разсматриваться, какъ анилинъ, въ которомъ предбланая боковая изпъ

имиого в ицами присоединена въ углероднымъ атомамъ, стоящимъ въ оргоноложения.

# II. Антраценъ Ста Над.

389. Небольния количества анграцена содержатея выкаменноугольпой смодь Данныя о количествахы его колеблются между 0,25 0,45,. Оны представляеть собой исходной материаль для колучения важнаго инсмента—ализарина.

Антрацень получается изъ антраценовато маста (277), которос прдальнящией фракцаонной перетопка дасть такь называемый 50 / -ный или очищенный антрацент, постацыю смашиваетсь съ посацеми въ отно вении 3 1 и перетовет; и в жельзыхъ реторть При этоми вмъста съ другими примлежищим запрадена удаляетия гаказе и С.Н., м.н. от рыи содержител възменныхъ количествахъ (°.Н.,

ил сыром вопрацента го ци этоп обработы, превращеется вы нететуьсе казневое соединение СПОМ Беспетия, состоять пояти цванкомъ изъ аптрацента про аптеса которые могуть быть раздытель при помощи сымот, Бы строчение дальсте в эторией со очищается перекристаллизаціой нав бензода.

Оп. кристальностення. Тым релук от этелинобыных инсточклук съ прекрысной фольтов и и дорес, по теля изывления 243°, кийклы 360. Автрыжим негке растирують у сему бейзоль и трудио растьорим, вы сыпрак и эфира Съли ресултационъ даеть соединение С. И. - С. И. (NO) о Вельство и селя та 158.

Нявальна разасные по 5, оо, часа с редна которые датогь представленс о сто стрэсии съзовино хорони ва этемъ отношения открыный хиппонтем с свитем, асиз ввлите безгота съ тетраброматаномъ и хлорнымъ алюминіемъ:

Онт показываеть что антрацень состоять изъ двухь бензольныхъ язеръ, связанныхъ между собою группою С.Н. Эта группа соединяется съ обоями бензольными здрами по ортоподоженамы срежавательство см. п. 391), такъ что структура автрацена изобразител сучули

Анграцеяъ.

Сообрамо пои стругиутной формул'в слето теоретически возможибала изомерных в протик в эле и страдени очень велика. Уже однозаможе протиговать протиговать проститующего положения противовать атомовы

группы замыделя 1 - 4 + 5 + 8 + 2 + 3 + 6 + 7 в 9 + 10 Чясто взомерных 6 ам амь в явых в водна область выми труппыми замыщения тостигаеть уже пятнадцати и т. д.

Изъ этого громациято количества и юмеровъ подучены отпосительно немпотіє, во все же количество пливстных вроизводных в антрацена очевь велико.

Опредъление положения группъ вамъщения производитея такъ ж. . какъ и у въфталина и здвеъ изучене провессова окисления игра гъ большую роль.

#### Продунты замъщенія

390 Баживанимы производнымы аптрацена зналется виграхиновть С ДЕО, получаемый при оказелена аптрацена азотной в хромовой кислотами и т. д. Оны образуется такъ летко что при образотка възыткой кисло он автраценъ не литрируется, а только окисляется възанграхимовъ Структурная формула его:

что видно изъ спедующихъ фактовъ.

1231

Антрахинонъ подучается изъ флатеваго ангидрида и бензола при двиствів ведоотничающих средствь, какъ укорный алюминій

$$CH_{*} \stackrel{CO}{\sim} 0 + H_{2} C_{*}H_{*} = C_{*}H_{4} \stackrel{CO}{\sim} C_{*}H_{4} + H_{2}O$$

Резыція протекаеть двь флав, при чем в спа а да образуєтся о-бования- бей юйная кислота  $C.H_4$  CO(H), которая кітьмъ отщентаєть воду и переходить въ антрахинойъ:

$$c.H' \stackrel{\langle co.H \rangle}{\sim} c.H = Ho = c.H \stackrel{\langle co \rangle}{\sim} c.H' = 0$$

391. Гольное чемето со сретью рен в четрахи ота в бувае тельный рампа свидие стобом часто об от часто об ми правите на том в же сам и в траните в чисть в чие равментае проста Ото видитея на том в же сам и в траните без рампа без от применеть кото в проста у отво из в без от сам в дерь отм бувает и на в от от чист в часто по ми правите стобом тельного в применеть по ми правительного в проста заменеть по ми по заменеть по заменет

Ут 11 г. помуваневой кистоты с по ччат имому филезом, в интолуу, 1асто и и обработый угоривый влобиниеми и остогом, ромбензонабеньовиую им логу которая ищей леть воду и перехудать вз брома прахычого

Даниви для антрахинова структурная формула допускаеть возможпость только двухъ однозамъщенныхъ продуктовъ Это было констатировано и въ дъиствительности, въ чемъ данная формула получила дальнъйшее подтвержденіе.

392 Антрахиновъ образуеть ромбическіе желтые кристаллы, плавищісея при 277 при высшей температурѣ ояъ очень легко возгоняется въ видѣ длинныхъ сърножеллаго цвѣта иглъ. Онъ представляеть собою очень стойкое соединение, очень трудво реагирующее съ окислите ими, напр, концентрированными сърной и азотной кислотами.

Название а и т р а х и и о и ъ невърно постольку, посьольку ато соединение не обладаеть собственно свойствами химоновъ, какъ, напр. легкая возстановляемость, сильная летучесть, ръзкий занахъ и т д. Напротивъ, антрахинопъ обладаеть болъе харавлеромъ дикетона при сплавлени съ фдинть кали онь даеть бензойную кислоту, съ гидроксиламиномъ образуеть оксимъ При нагръвании съ цинковой изглью и натрлевымъ щелокомъ

растворахь, ьистородомь воздуха снова превыщается въ антрахипонъ. Онь растворются въ Едкихъ щело сахъ съ питенсивнымъ кровавокраснымъ цибломъ

На э окази что о войства ок потратель представляеть собою чувствитель ный реактивы по антраханы то то то то то по потравание сы цатковой чылых и заправача по ком го дочет и кровавокрасный раствор, обещи наваки, к к ри в салтыва на на к з м. т.

При став оки дел и во тореть (final rance) в актыв им в 309 г. артду сталограми от иг отванить во от в голичество кото ка оквивател по

количе тву чоще летна о из «Грассватис антрахивота вис у да т  $\gamma$  , 1 мсл. потреблениаго кислорода образуется 1 мол.  $H_2O_2$ .

При возстановлении одовомъ и селдной ідіслотей авар хайон. 1 сре-

харыктера, такъ какъ онъ трудно растворяется въ холедныхъ щелочахъ и легьо растворяется въ нихъ при впличени. Можно предамацать, что онъ образуентатоса первоначально двух-атомнато спирта:

$$\mathrm{CH}_{\mathrm{CO}}^{+\mathrm{CO}}(\mathrm{CH}_{\mathrm{c}}) \to \mathrm{CH}_{\mathrm{CCH}}^{+\mathrm{COH}}(\mathrm{CH}_{\mathrm{c}}) \to \mathrm{CH}_{\mathrm{cCH}}^{+\mathrm{COH}}.$$

Антраноаъ

При съде болъе сильномъ возстансвление напр., при перстопић дитраминона падъ цинъовой пълъю получается автращенъ.

393 Важитішнить производньмы антрахилона являетсь 1:2-дюкенсоединеніе, которое носить названіе ализарина. Раньше атотыволикольнный красный устой-явый ингменть добывался фабричнымы путемъ изъ
кория марены, въ которомы содержится глюкозидь, руберитриновая
к ислота СДН Од, разынающаяся при награвани съ слабой ефриой
кислота СДН Од, разынающаяся при награвани съ слабой ефриой
кислота и дна ализарины и глюкозу. Ализарины представляеть собою пигменть, извъстный съ самыхы премимы времень. Вы настоящее время онъ
приготовляется только искусственнымы путемъ.

Съ этой цёлью анградент прв помощи двухромововистаго натрія и сървой вистоты обисляется сначала въ анграхинонъ. Послъдній вигрывается съ кондентрированной сърнов кистотей почти до 100°, при чемъ всё примёси сульфорируются, а самъ автрахинонъ остается петронутымъ Для отделения его вся масса разбавляется водов, при этомъ всё сульфокислоты переходить въ растворъ и отфильтровываются Тогда очищенный антрахинонъ нагръвается съ дымященся сърной кислотой (50 80%) до 160, при чемъ большая часть его переходить въ моносульфокислоту. Патриевая соль этов кислоты илохо растворяма въ водё и поэтому выдъляется при нейгрализации раствора седей сплавлениемъ съ содей сульфогруппы замъщаются обычнымъ путемъ гидроксилами; обыкновенно въ этомъ случась велёдствие обясения на колуууб получается одновременно кторая гидроксильная группа. Образоване постёдней сильно облегнается прябавлениемъ окислителей, напр у хлорноватокальевой соли,

$$CH_{1CO}^{\{CO\}}CH\cdot 80 \text{ Na} + 3\text{NaOH} + 0 =$$
Антрахиновионосульфонован кисл.
$$= CH_{3\{CO\}}^{\{CO\}}CH_2O\text{Na} + 2\text{H} + 0 + \text{Na}(80).$$

Подынетей емь этого напривато соединения имучають двименть

Атнярнив пристативуется вы гресныхы ромбичествую иглахы съточкой и двления 280 и возгоитстей вы видь оранжевокрасныхы призмы; въ водь от к почти совершение не растворяется, въ сил съ растворяется въ водь от к почти совершение не растворяется, въ сил съ растворяется въ вденую песлабо, образуеть длаце и навее производное и рестворяется въ вденую песлами, при перетопкъ надълиневония по во гозстаноз устей въ выгращень. Этимы путемы Гребе и Диберм (и) этерасе получи и пъсторос представление с служдур запърны ст общемы истогоряхы меза стоиь опо зуразуеть перастворимся, игласт обран пази с спинсия назвленым "мареновыми заками при прави прави с представления при стърга прави на приста пази с спинсия назвления въ распъръ аспътаную постъ на при предста па возголиахы. Подучаемая окраска визивание на приме спинси на при предста на предста

394. Строев,е али врина доглета отчасти сто спосебомы получения, сообразно ему оны должен в быть преизводнымы ант, ахинова остается опредъпты только положение лидоссильную пручать тру получения догламы находиться нь сдномы бензоныюмы мдры, такть алы в ангарины получается изъ ппретатехина и ангидрида фталевой лисюты лен напрывании смеси ихт ст съряюн кислотой до 1 ог. Такть какты гидоскольным гругиы въ вирокатехниъ стоять въ ортологожени, то ень доглам обы расположены также и въ ализарины:

$$C_6H_4 \stackrel{CO}{\searrow} O + C_6H_4 \stackrel{OH}{\bigcirc} 1 = C_6H_4 \stackrel{CO}{\searrow} C_6H_4 \stackrel{OH}{\bigcirc} 1 + HO.$$

4. фтаневый антирокатехинъ

пирокатехинъ

пирокатехинъ

При этомъ возможные только двъ ельдующія структурных фермулы:

Мы можемъ выбирать между шими на основации данныхъ нитрированія. Именно, при этомъ получаются два изомерныхъ мовонитрасоединенія, седержащія нитрегруппы въ томъ же самомъ ядрь, гдь находится и гидроксилы, такъ какъ оба пломеры дають при окислевии фталевую кис-

лоту Такъ какъ тупко формута I дасть взиможность образоваля жууь такихъ монодериватовъ, то она и полкала быль принята, какъ формута строенія ализарвиа.

H pyth u poket him as notime it excuons of a akti kandining confermana, Choco e a for allegano s aran e tao pokensi bulancia komani a ci yezanezi, sio zan opoko akuluza e pokensi komani a opoko akulu ziva kandini ziva kandini

## III. Фенантренъ С. Н<sub>10</sub>.

395 Эгота померавля стол ретеном длиерогород находител, гамы были уже замечено 389), агле в отране, окумы маслы Ісакы опо остуда добывается, доде оц., смедл эпо Фетиплен варистепнуется зы без эставых в без эставную с с ч. х., рас ворходимся вы лирт петче антралена растворы это таблу регод еть голублую ветемы Толка плавления 99°, кипънія 340°.

При овисления фенансров с это это полути в то столя и фенансроих поль ородух а одо и аст мо дофенског киет на т (375).

Пр им стидум, это везапермы сотруднь из бенюльних ятр. сетельных пеномественно дум с пругомы, то помому опы представляеть собою деривать инфентиз и имению днормать его. Савдовательм, цифента С  $\{1, 6\}$  готоромы семещены из мномы водорода  $\{1,4\}$  . Сая, от имения от сфен итрего C  $\{1,4\}$  ная, что онь со-

держить меньше на трупих атом в С.П., Польтных долга свизываль другь съ цругомъ именье два оргом сес и поэтому феванирень должень иміть структуру И.

Она подтверждается для это фландрень получается систенически ири пропускания гаровы этогом, черезь раскалесную дезрасва трубку, инитогично образованию дэфести в это безгола.

Ва форму в фенулирена группа з Н - СИ образуеть съ четырьмя углеродными ятомами дифенилу срети шестиугольникъ, который однако отъ беностьнаго кольца от ичается т†мъ, что существующая въ немъ группа СИ, очень легьо присоедияметь бромъ. Съ другой стороны группа СП очень дегьо присоедисметь бромъ и при речицияхъ окисления окисличенный процесст лекализиростет на ясй какъ будто бъ. ока представляеть собою обыкновенную боковую дань

Упоминувы уже изскозы о разы фентил ренхивой к кристалли мется вы оран вевых к инах к, извитея при 200 и перегоняет а беть разложет и 150 способность соедии, кей създеным стриокистымы натремы характери усть сто накъдикетовъ. Она не имбеть запаха и не перегоняется съ водянымъ наромъ.

Влакын синтель феналгрен, и его протлюдинул опарыть. Илифром ъ. При помощи реагци. Перънза. (319) овъ спачала конденсцрождъ о питробетка пдетида съ феналу сусной кислотои:

Соответствующия амидокислоты, полученныя волстыновленемы, катымы длаголировались при обработк в порощкомы меди (313, 4) вы ефриокисломы раствора, алогы и вода отщенлялись и получался вочти теоретический изыходы в фенантречкарбоновой кислоты:

Дівло гонзвід об дергіна о дережаро кар'онові (сватроні амидокоричной кислоты

изь которой самъ фенантренъ получается перетонкой, при чемъ происходить отщепленіе СО., Если вмъсто о интробелзильдегида взять очинтрованилинметиловый эфиръ 1, то получается фенантренъ съ двумя группами СН<sub>2</sub>О (диметилморфоль) 11, которым можеть быть полученъ и разложеніемъ морфина (см. п. 418):

## Гетероциклическія соединенія

Раземотринный до сихъ поръ соединети съ вамкихой цынао атомовь имьють то общее свойтво, что "водьцо" ихъ состоить то нью инь атомовь угрерода, (чиг инветны подъ общимь назышемь "гомоциклаля съпхъ личи изоцивляческихъ) соединентй". Выдоуже упомяную, что нивъдян и табы системы котьчо в тор ду, состоить не исклю изслычо изъ уплеродных люмовь но слержить и цруге влементы Соединения этого родинулятиоть вообще "гетеро статически и соединения этого родинулять вообще "гетеро статически и соединения ми». Ниже мы ражмогримь изьоторы, изъ нихъ

## 1. Пиридинъ С<sub>т</sub>Н<sub>1</sub>N.

396. Пиридина и въкоторые и з его гом стоговъ находитея въ каменноугольной смоль. Они получаются оттуда при обработкъ тегкато масла (277) съраой квелотов и усредаения содой полученнато кислато раствора. Тогда выдъляется темпобурое основное масло дающее при фракционной перегонкъ пиридина и его томологи Такъ какъ пиридина всегда захватываетъ съ собой небольшил примъси своихъ гомологовъ, то этимъ путемъ его нельзя получить въ совершенно числомъ видъ. Другимъ встачинкомъ для получить въ совершенно числомъ видъ. Другимъ встачинкомъ для получить пърнения и его производныхъ служитъ масла Дили еля Продуктъ съ непразнымъ запахомъ, падучаемын при очисткъ сърого костяного масла добываемато изъ содержащихъ жиръ костей Это масло представляеть собоя очень сложную смъсъ вромъ пиридинныхъ и хиполиновыхъ основана, опо содержитъ еще интрилы, амины углеводороды и т. д.

Пиридинъ представляеть собой бездвътную жидкость съ удъльнымъ въсмъ 1,0053 прв 0, кипитъ прв 115, смъщивае ся съ водой во всъхъ отношенихъ, даетъ сильнощеточихю реакцию и обладаетъ очень характернымъ (вапоминающимъ табачи яй дымъ) запахомъ. Онъ представляетъ собою очень устойчивое со цинене такъ напр., кипящей аютной кисло тон или растворомъ хромовои кислоты онъ не окистается сърная кислота.

дъйствусть на него тоты е ири высовой темисратурь, при чемъ подучастся судьфовнетога таповды тоже денствують за пприпивысъ больлимъ трудом. При счено эперы доомъ возглановления съри помощи ИЛ гри 300 г получаются п-пентанъ и амміжкъ.

Тала основное вещество, лирицина деть съ кистолия соли, по большей части легко растворимыя въ водъ.

Here between cutton parts and a similar services and a specifical constant of the parts and the parts are the par

Finite is a test test section of vertal linear in planet, or little case considering the section of the section

397. Существуеть усого чителога пиристога и его томология, поимы вихы то нью мемноме даю в илиза предержнение у его стростой. Къпості динува минецител образование его изы хлюотьна сем, и 305). О стообразован лизы не памет г ен памина быто у не сказано вы и. 162. Если солиноми звы нентамет, а педамин у по образува сухой перетоног, то но сучител и и и ери сти, в, т е тексоти проинд вдить, отпедающием при нагрумванія съ сфиой кислотой въ пиридинъ:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH'HHCl} \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2 \\ \text{HCl-пецтаметвлендіаминъ} \\ \text{HCl-пецтаметвлендіаминъ} \\ \text{HC} \\ \\ \text{C-CH} \\ \text{H} \\ \\ \text{Uврядянть} \\ \end{array}$$

Гиде выдавлей нагля нев подучение пиридных изы \$ х до р а м ил а м ии в, такъвакъ опо происходил при бежье низкоп температурт. Пужно тотько водичь з ястьорь песлідняю патрівать вы течение віл оторато времени на воданом баліл, чтобы греврадить его вы солянокиелый липеридняь

т та 5-у о миникить получаля Габріелем в польтры цему способу

 $T^*$ -North of that of the standard of the  $C^*$ -CH $_2$ -CH $_2$ -CH $_3$ -CH $_3$ -CH $_5$ - (end) of the operation of the standard partial area of the operation o

$$\begin{array}{c} C_{n} [I_{0}O * CH * CH_{2} * CH_{3} * CH$$

Пот метавана по пова у фратомун на висова, со оба стветь сротвернять и мог. Сога сростоять выбор сов ана ергановую ли яом СПОСП ДОЛ.

за каналеция вы см. стр. положный, об превращального свети туки, и постояти со во воре стр. постояти обществля в стр. пос

Этот синтель не дарыгляется сще расприжениемы инверицина, при чемь тотучается для фонктотучается для фонктотучается для фонктотучается для фонктотучается для обрабатыма сы вачаты бого истаторы в самы достромы СВГт, пры чемы содать апосты висторы в тамы даетел на му атом мем учеро — голуч верстоить по в уменьшейть мы давлежены атом бромичается в песты обрамичается в песты ображивающими ображ

$$H_{2}C^{*}$$
  $N \cdot CH$   $N \cdot CBr_{2}CH = HC^{*}$   $CH_{2} \cdot CH_{2} \cdot Br$   $+ NC \cdot C_{6}H$  .  $-CH_{2} \cdot CH_{2} \cdot Br$  двубромистый пентаментания  $-$  бензонитрыть таментания

Бартар то предакт выпессавание деоброче тес соци с де 4 до гос дего получаемымъ, что очень важно для многихъ синтеловъ.

Такъ какъ пиридинъ чегко возстановляется натріемъ и сииртомъ въ пикеридинъ и, наоборотъ, постъдий тегко окисляется въ пиридинъ семетине, до въды допустить, что пиридинъ содержитъ такую же замилую излу, сам, и инперадинъ, т е вольдо изъ нали атомовъ удастъ да и одно о злота, Затъмъ легко погазатъ, что у зтома заоба въ пиридась излъ водороднаго зтома, такъ какъ въ зо время, какъ виперидивъ обладастъ характеромъ вторичнато змина сващу, дастъ интролосоединение), инризанъ представляетъ собою третичный аминъ мы уже видъти, что опъ присоединентъ годистый метвътъ вломъ продуктъ присоединения скакъ и въ годоронняю двомъ аммоніят тодистьи вкажьно окисью серебра замъщается гидроксиломъ,

viarioda crasana odina anone rof bota Ore data (6)

Загімь можно топустить образувание писсти произведных в съ одинаи ковыми группами, именно 2:3 -6/5; 3:4 = 5/4; 2:4 = 6:4/2:6; 3/5 и 2.5 = 6/3. Длужей в издаверждается оплатии. В гимпое сходство бейно та съ нарядия мъ видяо ять стъдующаго окислите и у пиридина, какъ и у бейзола, дъйствують голько на боковым цъни при дъяствии сърной кислоты оба вещества длоть сульрокиелоты, которыя при ситавлении съ филмы кары переходять въ тидрожильным соединения, при натръваны еъ цавистымъ калиемъ вы цанистыя соединена. Гудрожижныта производьем чиридина обладиотъ удражтеромъ фенотовь они дають, напр., характерное ограниван е съ хариымъ жельсомъ Воэтому структура пирадика должна быть совершенно авълогична структурь безгола.

Ипридинъ долженъ разематриваться, какъ бентоль, въ которомь одна группа СИ замъщена N

Пе могра ва яск аса о пу в сев й тва колечно замъв същестновать разтаца чежду пирадином и езгором в тако, папро, съредила в интријуется

Опредълене положения различных групнъ въ пиридина производится по тому же принципу, что и опредъление ихъ въ бензоль; превращение соединения съ неизвастнымъ положенемъ боковой цани въ такое, въ которомъ положение боковыхъ цаней пъвастно Какъ основаниемъ для опредъления положение боковыхъ цаней пъвастно Какъ основаниемъ для опредъления положения, мы прежде всего пользуемея моно- и дикарбоновыми кислотами. Какъ опредъляется положение карбоксильной группы въ первой кислота, было уже указано при ся размотръпи

#### Гомологи пиридина.

398. Гомологами ипридина являются метили придины или пиколины, диметили придины или лугидины и триметили иридины или коллидины. Многа изъ этихъ соедивени получаются ещитетически болбо или менбе сложнымъ путемъ. Такъ напр., β-пиколинъ получается при перегонкъ акроленнаммака (147), коллидинъ илъ кротоноваго альдегидаммака. На этихъ реакцияхъ поконтея также и образование пиридина и его гомологовъ при сухой перегонкъ костей. Содержащиъ в въ послъднихъ жиръ даетъ при нагръвании акроленвъ, который затъмъ съ получающимся изъ бълковъ амміакомъ образуетъ пиридиновыя основания.

Важев в синтель пиридига, откритый Тангием в. Опо согоить вы воз делации уксу наго альделидамитака съглацетоуксусным в Тирома

Дигидроколлидиндикарбоновый эфиръ

При областел и догодова вы потока втаурода о областел и потока во руг ала (Н и М и пакавать и областел и при областел от и Поста областел и втака в вы и в и в областел от и Поста областел и в областел от областел облас

Тавъ какъ при чой реаксля в отной сторомы имісто алет легома мольо брать дубъе альдетили, а съ тругой зимісто ацетоук у нало чира бото тругом тиль колмостисть получить солы резыпичество производныхъ пиридина.

Исходя изъ пиридина, можно получать разые гомологи его присоединешемъ къ пиридину предъльнато јодопроизводнаго и нагрѣваніемъ полученнаго продукта присоединення до з∪с. Предѣльдый радикаль, присоединяющийся сначала къ азоту, переходить къ угтероду. Этотъ процессъ наноминаетъ образование толуидина при нагрѣвании до высокой температуры солянокислаго метиланилина (295).

399 Большой теоретическій интересть представляєть α-аллилппридинь, полученный Ладенбургомь кондепсаций α пиколина съ ацетальдегидомь:

No 
$$H_4$$
-CH  $_4$  + OCH-CH  $_2$  No  $H_4$ -CH  $_4$  CH  $_4$  CH  $_4$  H $_2$ O  $_4$ 

Съ помощью этого вещества. Ладенбургу удатось впервые получить синтетическимы путемъ естественный алкалонды, континъ ("Н.»), возглановлениемъ аллилипридниа при помощи натрал въ кипящемъ спиртъ получался «пропилинперидинъ

которын—какъ и вев вещества, полученныя синтетически из и перательнаю матерала оптически и дългелень. Одлако фракцовном кристалившей виннокислой соди его удалост расъденить на арако- и лъковращающья соединения, изъ которых постеднее оказалось изокониномъ, превращающимся при нагръвания до 290—300 въ изомеръ, который соверыенно идентичевъ съ естественными ковединомъ "Га с и буртъ относить ражимие между кониномъ и изоконъномъ дъ счетъ асимметрия атома взота.

Пти раземотрами формуты поянна вида до обато райта вегмметричный атому ут в рода имонно тогу догорый связаят съ произданой
гругиой утпролизгинеразансь не тодер, ять асимистричестате атом гу перода, а стыд вые на о, не можеть быть опичести (Гателинам, Напротикь, в пропытии терициза могу бы баго и опичести дыселныму. Отвако это подожение предитавном гругък межи свете г туму обложе падвомы,
что ковычь при сидкому, напражнены съ тодеводородым вистопом ручидвесся на аммикат и оруганным октань дога, акъ в и утрания инридины должи объщ бы дать ири этому, октана съ боковон прина-

ин в  $C_{\rm s}$   $C_{\rm s}$ 

Поперици в регламось е совом разкого сточког коло з 100 с образаеть на акомъ сма и сроко с со ос ского смой ва Тепра о в получает я в ексролите и кому в сак влего мъ пири оза

#### Пиридинкарбоновыя вислоты

400. Извъстям тря пиридиную яскор боловы кого сты, пиколиновая (ф), никотиновая (В) и и с инкотин вал (у).

Опредълене в анинсто подожения атома акот спъарбовствной групны имбеть большое значение для пиридивовато рада. Опо можетт быть произведено слъдующимъ образомъ:

Прв обисдени кон инд. болька для которато стовув и ж-подоления, получается какт у авако выше явколяювая киспоза тебда какв примания групак древращие слав арбеженть в инеста пресоедивенных в атомовы водорода отвадьють пря кислени. Сабджательно, пико пичевая кислота представляеть собром х-корбон вую кислоту

Ник инвовая как ча октанвантся запенотой датине 405) будеть

показано, что хинолинэ имъеть формулу то мометь рас-

ематриваться какъ нафталинь, въ в теромь 2-группа (И замъщена N.

При окисления хинолинъ даетъ в придина арб товую голо да

п элиповую, когорыя неминуемо флана амыль структуру



Цли нагръвание опа телко здасть 1 мог СО в превращается нь никотиникую кистогу Такъ касъ полоничаля кистога есть 2-кистог, то ци котинов ог кистога можеть бъть только 3 кистогом в для пловакотивовой кислоты остается только у-строеніе.

Пприциимогоскирови явал кистоты долучаются жас тенемь гомо горовы пирициис. Озф. представляють собли криста спетескае телы, проивляющий одновременно кистотных и основных слоить общость ихъ проявляется вы гомь, что овы ображлоть сода сы ык готами а закае дають цьойных соли съ хлорнол патимон хлорног разлючи и д. Сы пругол стороны ихъ кислотый характеры проявляется вы образовани солей съ основанили. Мытима соди этихъ кислоты ньогда употрео жются для отдытения посябднихъ другь отъ друга.

Паколиновая кислота от примется отъ своихъ изомеровъ двумя свой ствами при нагръвания она легче отдаетъ СО собразуя пярицинъ), чъмъ двъ другия, и даетъ съ солями заквей жельза желгоърасное окрапивание. Объ эти реакции даетъ и хинолиновая каслота, отсюда можно заключить, что реакции эти характерны для кислотъ съ карбоксильной группой въ селодожения.

401. Пиридинъ можно кроизвести отъ бензота, представивъ въ постаднечъ одву группу СИ замъщенной У. Но существують и такоя соедипста съ замълутая дътью въ которыхъ дв к группы СИ замъщены анадопринымъ способомъ, пакро застородомъ группой ХИ и и В. Веществами таково рода явънотся фурфуранъ СДО, и и рродът СДП У и гтофетъ СП,8 И въ этихъ соединенихъ проявляется еще докотьно ясно харыктеръ ароматическихъ соединения, эсобенно у тюфека.

## II. Фурфуранъ С,Н,О

Самь фурфурмовь (по жа ваневил во ) не имаеть особенняю вычения, по два его продукта камыценая каслуживають болье оостоятельнаго раземотранія.

НС СП Для фурфурана аришмають к ависофазиую формулу: ПС СН

форму на эта основывается из авадог е поторую проявляють ибкоторыя произведныя эторурана, этонно фурфуроль дем инистуствътствующими производський бензода, и даттув на томъ, что кислородный атомъ въ нихъ соединент, такимъ же образомъ, какъ въ окиси этитена. Именю, фурфуранъ не выдъляеть воторода при убистви металлическаго натрія, а следовательно, не содержить гидрокентьной группы, и не вступаєть въ реакцию съ гидрокендаминомъ и фенилидразиномъ, что указываеть на отсутствие карбонильной группы.

Производных фурфурана получаются изъдикетоновт. 1,4-R-CO-CH, -СП,-СО-R, при обработкъ послъднихъ кодоотнимающими средствами (хло-ристый ачетить) Эту реакцию можно себъ представить такимъ образомъ, что диастопъ сначала переходить въ пеустоизявую форму

которая отщепляеть воду:

$$\begin{array}{c} \text{HC=C} \stackrel{\text{R}}{\longleftarrow} \\ \text{HC=C} \stackrel{\text{OH}}{\longleftarrow} - \text{H}_2\text{O} = \begin{array}{c} \text{HC-C} \\ \text{HC=C} \\ \text{R} \end{array} \\ \end{array}$$

Такимъ образомъ получается 2 м', замъщенныя производныя фурфурант, атомы утлерода въ которомъ обозначаются, какъ показано ниже:

Такимъ образомъ этимъ синтезомъ показывается едновременно и структура производныхъ фурфурана.

Важивиния производными фурфурма зилиотея фурфуроль С.Н.О.С. и и и рослизевая кислота С.Н.О.С.И. Оба сосдизения извъетны уже давно-уже упомянутое образование фурфурола изъщентоль (221) служить способомъ его получены фурфуроль имъеть ись свояства ароманических в анденцовъ тока напра и и обрабола спортовымъ растворомъ в дало кали онъ даеть 1 мол соотвыствующей, пиросы вней, кислоты и 1 мол, соотвытивующаго спорта фурфуровато, С.Н.О.С.П.О.П.

Сълминаком в фурфуруль образуеть изалогичное гидробен имиду (309) соединение, фурфурал и соединение, фурфурал и соединение, фурфурования с (С.Н.О) У и какъ изъбеньовично волучается беньовить такъ же и фурфуровъдаель аналогично востроениям фуромил

Отсюда выдно, что между обоями этими соединеніями авалогів очень велик с «-стросьіе фурфурьки доказывается между прочимь его образовани емь назынентозь, при чемъ теченіе этоп реакцій мод во представить «сс ь сабдующимъ образомъ;

і є при момь происходить отлишлена греха молекуть воды под». Гастыемь сольной или стрией кислоть Фурфуродь представляеть собою бездвілимо маслянистую запдають съ празпламь запахома и течкой пъвдави 152°. Реактивъ на фурмуроль уже запа (221).

Пирости секая тистота, какътиказъвает ел назване, лолучается сухои верстонкой слизевой вислоть (222 б) Брому пого орга уожеть быть получена дастениемъ фуркурота про помощи окуси серебра Оба представляеть собою кристаливеское тью, илавися пла 132 него волгоняется и растворяется въ горачен воду Пры папръвания възвана за пои трубкъ до 275 она даликомъ разлаглется на уплекистоту и кур фуранъ.

Пиросли явал кислота почти совствув не имлета харалтера сроу пических кислоть до своимы своиствамы на можеть быть сравней и съ бевзоимой, а скоръе съ непредланом жирией кислотой. Напро она тегко они лислей, почти моментально обсящениваеть спиртовый растворы хамелеона и очевы истко присоединасть четире атом г брома Слъдовательно, су из но этимы реакциямы, у сличевой кислоты выть своиствы ароматической кислоты, и колтому мы должны прината для ней структурную формулу, содержащую двф двойныхъ связи:

#### III. Пирролъ С.Н.N.

402 Пирродь является важные инмъ азъ тезеродиклическихъ со единений сълнятью атомами. Въ прирсдъ встръщется много веществъ, со держащихъ ядролиррода, между прочимъ пигментъ крови, хлорофикла и изкоторые алкалогды напред пассънтъ. Производиля пиррода изищена важе и въ продуктахъ разгрепцена обътковъ

Пирродь содержится вы вонючемы жиз этомы масть, маст 7. Дитисля именно тогда, когда постьряес получено изы осезапренияхы костя Полоты этого масты зналиди между 120—131′, идеты на получено пиррода. Обрабатывая этоты погонь крази кистогой удальноть пиридиновым основляльным из лаченимы сы садог свойождаются оты интриловы; пос в этихы оберьяля отога высуливается у усредняется металитислямы как мы При этомы эбралется каповое сосдинире пиррода Сунук, котор е ознадзется продываниемы эфралется в промы и дасть энетый пирьоды при прабавления воды,

Парродь представлеть столя 5 микьтаую доцьють, пемноро легче воды онь клишть пра 131 и будуля выставлень на скогк, быстру окрания стел вы бурьий цввгь. Гло нары окраниваю в смоченную солятий кислогой сосновую стружку вызличевокрасный целт вельдстве образования красладо илд родок это отит мента эта резкция является уарамерого для всяхь проязведныхь поррода.

Пирродь можеть быть истоень сынетически при обработ да ца сдегида янтарной кислоты амміакомъ:

Fio голозония медуть борть подмены изворьеновы 14 и амминя

При эменетамры поозводнымь паррола попауются казаннымь ицж е епостояъ обозвътения мість принав заміщеная

Структура пиррода выводится на основани данныхъ способовь образования. Нужно был бы ожидать, что тело имбющее такую формулу можеть данать соди съ кизалами но его осмовныя своиства не имбють возможности проявиться везблетвие той тегкости, съ которой онь осмодяего но, събствемь казонь Везблаго не удалось также колучить и су ьфокислоть пиррода, какъ не удалось получить и это нитротурная сразувать при записи азоном да тоты. Одалко нитропроизводины и пррозу получаютел доскои нами вутемь

Аналия виррова за арминическими слединельми арминается между продиль на его од этрен и кълдлондамь, съ которыми онъ даеть продукты замъщения, но не даеть грудукт нь прысоединения, что было бы вь томъ слудав, если бы онъ представлять собою чисто длифатическое непредъл пое поединелие. Замът эт чъно създатво сьои твъ пиррова съ свойствами аналина и особенно фенола. Что кассится алилина, то слъдуеть отмътнъ ленкое превръщен е Х-мет инифрола въ z-м-тилиирроль.

$$C_iH_iN \cdot CH_i \rightarrow C_iH_i(CH_i)NH$$
.

превращене, происходащее макъ и превращене метиланилна въ толуприль (295), при нагръз и л. Аналмия в феноточь проявляется при об работал ка певато произходнаго пирьод с углежислогом, при чемь молучается с-пирро карбоновал в с.ота, точно такъ же, макъ изъфенолята натрія и углемислочы получается салицитотта ки дога, потор, пирроть, какъ и феноть, можеть соетинаться зъ угорисльмы бея сладазониемъ, при чемъ отщепляется НС1 (314).

Очень вытереская ретода происходять при смышиванія пиррода сь хток вормомь вы прысутетны атключата ватрія Устероднами атомами колада варода, при чемь получается 3 уторода, при чемь получается 3 уторода, при чемь получается 3 уторода, при чемь получается 3 уторода,

При дъйстви цинк вой ны и д додисй содной кислоты ипрродь возглачовляется въ соединение с Н У с срадисе двумя аломами водорода больше. Это вещество, ввъзщее при 51 дназвано и прродинения, Оно, какъ продуктъ частичнаго возгладинения ароматическаго соединения,

объядлеть испредільныму характеромы, что служить дальнійшимь докавательствому аромати еской природы парроль

### IV. Тіофенъ С,Н,S.

403 Тюфевъ какт это сепчасъ остето, токазано, бодыне исего приближается къ тремъ съвзанивамъ въ и 401 соединециямъ, производнымъ бензола.

Опт всегда сстержита в стером в бенготь получением из каменноуго и пой сметы сто темологи тто голе и в (метилнофень) и тто кес и в симети пофень) всегда сотержа и въ то гуол в и вен готь, получениям въ ваменном отни и смоты Однако их в количество инчтожно, оно поетигаетт волько Собобщаго за изсегда зтихъ ут еводородень. Изйти тюфенть въ бен от в из каменном отноства зтихъ ут еводородень. Изйти тюфенть въ бен от в из каменном отноства съ небольними количествами сърной вистоты то гъхъ, оръ тока онт те переставатъ даватъ го кубото окранивания съ въдином в и гонцентрированиом сърной кислотон и со по исчежовения такъ и зъс емой и и тофе и в повой реак и и. При этой обработкъ пофенъ и виду перемодитъ вт сульфовиетоту, изъ которой онъ можетт быть выду гень св и пум пагръвашемь съ водой,

Out to the operation of the terms of the ter

Синтетически пофень можеть быть получень раздачными способами наиботые важными является епробы его получения испландаров гистоты, соты и сървиская фосфора Тели дагрын «мысь этих» веществь то пропесоить бурная режиг прасемы выгражения съроводороды и перегоняется жильность состоящих плиными осразомы, цар пофент

Інфень представляеть собой безникимы жиз леть сь то о оплинения въ 8 Г., которая мато отпичается отключки кипким беньза (80,4). Онь обладаеть слабымь мало характеривмы загахомы Удыви въсъ дофена достигаеть 1,062 при 23°.

Том моги пофена могуть быть голучены развичнымъ путемъ, алкильным группы можно вкодить при помощи сивтеза Фиттига

Затімь гомологи тюфена могуть быть получены нагріваннемь 1,4дикетоновь съ сърпистымъ фосфоромъ, этотъ синте в даеть пами ніжоторое представление объ ихъ структурі. Напр., изъ ацетокизацетона по лучается диметилтіофенъ:

Исходя изы 1 4-дикетоновы, подучають собровательно 2-2° налишть ным производных поред с 3-а катысты, производных могуть быть получены другимы путемы. В яше мы визып, это тафены получается изы янтарнов кистолы и стриметато боскора.

Аналогичнымы путемы в асмово- эгог симметрачной разнагонитар нов пислоты получается \$- или 3-5' альятнотены;

Пявыныя формува структуры этого сэедивения можеть стужний основый при продикты и ката группальный производных в гюфена.

Гомодин пофры обыстяются вы кистаты, при чемый обовые датеродныя цып превращаются вы карбокситьных граппы, какъ это имбеть мысто у томотоговы бенз та Обы мотокарбоновыя кледоты, 2- п й тто фенокарбоновыя кислоты:

при совмѣствой кристатан ація из у угодных в водных растворово образують смъси, которыя никакимь путемт истьзя разтычть на составные комповенты. При окисденія смѣси 2-\$-потолей възгродучается повицимому, совершенно однородная кистога, которая сообразио ея исходному матерявлу, можеть быть разематрираема только какъ емьеь 2-3-вислотъ

Тофена воздухъ пропускать въ струб воздуха и насыщенный парами тюфена воздухъ пропускать въ дымандуюся сизьно эхлажденную гютную

кислоту, то подучается главными осразомы динитрол гофе ить, а вижеть съ ними и мононитросое диненте послучает твердо, илавится при 44° и кинить при 224 оне обладаеть (овершени) твить же запахомы, что и интробенколь. При возганскъчни изъ истололучается амитотюфень (тто фе и и път, который гредстагляеть тесою очень неустойчивое соединене, блатро превращавщееся въ дакообразную массу напротивъ его соляновислая соль устойчива.

Т офеният всепособент давать дьазонісвых соединеній, по ст. у юристымъ бензодда он емь дасть кристальничесью оранжевый азонитментъ

#### V. Пиразолъ.

404 Производныя пиражола получаются дійствіемъ непредільных эфітровъ кислотъ на діазомі сменьій афира. Эфирь апетилендикаро́оновой кислоты и діазоуксменьій напр. соединлются презвычавно о́мрію, почти со върывомі тъ эфікръ пра слітта і блестей выслеты

$$\begin{array}{ll} C(H_sO_sC) & C(H_sO_sC)H & C(H_sO_sC)C + C(O_sC)H_s \\ C(H_sO_sC) & \sum_{i=1}^{n} C(H_sO_sC)C & \sum_{i=1}^{n} C(H_sO_sC)C & N \end{array}$$

Самый виразоль получають между прочимы двиствиемы гидразина NH, NH на пропартилацеталь (148).

Подуч семый во ректью перменачальным продукть сейчась и.с. перегруппировывается въ пиразолъ:

Этимъ синтеломъ да тел вышевриветенняя структурная формул с имразола По этой ф рмуль иправоль инмамител разглатривать, какъ имрроль, въ которомъ одна грудая СП замящель У Пиразоль предезавляеть собою слабое основане вристаличесть, клавит я при 70° и очень устойчивь; ето водные растворы дають нейтр сльную реакцию. Самъ поразоль не даетъ важных производныхъ, не ихъ даетъ дигидропроизводное пиразола, и и ра со ти въ СП, У Производия и посъдните в лучаются ковденсацией эфировъ вы тогь су в оди и двойной связьют и дасо-уксуенато эфира:

Пирыванны (I) получается при дімствін тидразика на зыроленны, діметвісмы брома «нь преврыщается ыт апразоть Тетепнос проятводнос его представляеть собою и прадгодзень (41)

Проязводьых послыдняю по учаются олоть тельо при дійствлі фениягидразива на ацетоуксусный эфиры:

Следовательно при этомъ подучается февилистилний а ослонь. Аналличная кондепсация преисходить граздыченые метил енглагидразина Сле-NH-NH(CH) на адетомы меньы эфоры при этомъ долу сють фенилдиметилииразолонъ:

$$\begin{array}{c} \mathrm{CH} *\mathrm{C} = \bigvee_{i \in H} \mathrm{H}_{i}, \\ \| = \sum_{i \in G} N *\mathrm{C}_{i} \mathrm{H}_{i}, \\ \mathrm{HC} * = \mathrm{CO} \end{array}$$

Ато вроизвол ос предлавляет обою отврании клюр ром в али или трувь С. В. («Х. того) заскольдеть съосожарсконизажимо ты сныя находить в ерское приманене яр медадава важь гроинводих рафоном средство. Оне вресть извостия на бездазавах в акточках в, назвятия пр. 11.5 п. не переговиет в оеза распожены. Оне ветко рассворяется ст. вод и стирта подаже расскоры образиваются х юринамы жельном газа вы в золяе си киспотем на толубоватося писья цябль

Са гиларяць певсинивы мерилив поть названем Ругахор пым phenyldimetrylicias аретставляеть собой соединене знавичрина св салициловой изслотой.

Кромфонцеанных с гольшеных к экстемы, учисствуть еще мисто друтихь какы шесты, такы и пеничленных к по на нихы мы не можемы здась останавливаться.

## Соединение бензольныхъ ядеръ съ гетероциклическими ядрами

Пл. соедовения з то рода ихж о раземотркть только три дянодлял изохимовинь и пидоль Обомун, первымы соединениямы родственны бол просместо альному, что оны блилов къличено.

## 1. Хинолинъ С.Н.А.

405 Увночни в находител въ каменнох гольной смолу и воседномъ м с. 18, по извобоих в его трудно и лучить въ совершенно чистомъ ви. Б. Объ представляето обою беливатую жидкость съ сильтамъ лучегретом јебјемъ и свособја намъ запахомъ точка влиг ва 236°, уд въст 14081 при р. Онъ сблада то характеромъ четыре сламъщеннаго оснаваня, и слубовате выболе имутетъ водорода у алога

Съ элилотами дяноливъ дастъ кристаллизосътя соди двухромововитая содь его (СНА, Исто трудно растворима въ водъ

Унотиче можеть быть получень различными способлик, которые дають представление о его структурь. Впервые онь быль получень К или сом с пропускавый паревы сынтанилина нады раскаленион окисью евиниа:

Синтель Сърза с соезенть на гом что смысь апалена. Пиде ринт и стрым вистолы нагръзается въ присутена з виробензова Ветьтение водоснимающаго зъвства сърнон кистолы изъ глицерина получа стоя авротелат, которым соединяется станимном в ва заротемъв ани исть СНХ «СН СН отнетикие дъвстве которой при спи тес Компте са производится обисью свиндт достигается гдъсъ при пому длицирой изота вмъсто в пробензова можно употреблить также мышь-яковую кислоту.

Другон свистезь или генный Банеромь и Дров селомы, длеть намы исное представление о структуры упислять, оны состоить вы возставление орголит рокоричнато альдегида при этомы спачала получается орголиндосостичение, вотороды амидной группы которато реатирують сы кислородомы альдегидной группы

этоть сиптеть, повальность, что химения представлень собою оргопроизводное осняста стыровательно осточен только опредышть струк ируко ода, содержащие алогь При опистичения подучается двуссывания

хайо гиповля кислота 1900с — Н

Чисто изомерных в протуктов замыщения кресь, колечно, очень велико такъ кагъ связанные съ водородомъ углеродные атомы већ отличаются другь оть друга по своему водожение относительно атома алога Встътеляе этого возможны 7 одножибщенныхъ, а чясто двузамищенныхъ съ одноживаеми гругизми замыщения достигаеть 21 еще больше колячество триламъщенныхъ,

406 Мы размитримы здых гря метода опредълень мыста трупны орносительное опредъление (361), окислета в синтезы Сирадна. При окисления вообще истелесть белгольное я дро, тогда кака виридиновое я дро осъескя. Такимы ображомы вы окисления мы имжемы сиксобы для опредъления гого, какия групная сумыщения находится вы безо изломы я какия вы виридиновомы я драх — Сантезы же Сирадна вывется какимы веномогательнымы праду Сантезы же Сирадна приняющить не только еъ слимы апперияму, но в сы без петенными производить петолько еъ слимы апперияму, альный възыными вы ядре пипраналичения, ями фенонами и в. д. Во вежум солученияму, такимы образомы производных упрания группы замыщеня тозы в заходителя вы безыкиномы ядре в при орго- и паразаму, и из тур, зан писук в этуже не

трупит можно опредълить непосредственно, такъ какъ изъ — NH2 — мо-

Слідовательно сей цент однува видела в губиться меналамі пропыт винлинь, то сті цент однувть цихь изомерові, з полому сть неузиць с синтела Сарах на міжно пратогоста деб четыре прен возвыхь сотрупнами заміжнення въ беньозьному ліці

Для обочновия производных в холодоло примъняется пред новой с Рихтеромъ схема:

Многи производня хилодина головы при помощи спител Сързуна и тотко вбезы об пись их пенокрет извизивъми пенеми: сузыфокцелоты подучаютел петью постъдник, сузобомы. Пострия при сплавлен и създать стату стату програцаютел тъ и, ихиподина матрика з емя създатележник дели въздань и сумизни векстор и при обмозивания дають карбоновыя кислоты.

2 оказаноднирыя вы парбост врада можеть быть ноду сты сратепресон общестением такия объектым покоричной гыст ны

#### II. Изохинолинъ С н<sub>г</sub>N.

407 Послед о един в коментуродной под всег или дея, или и 1 с ске демъд Бав - С деома вевичесо дело -

твојивой сфемовнетой оди. Они представляеть себлю безцват (мо видеость, поло жук позапалу на хиволять квинг. С. и 2-7 и и авили когда оп) по учето вы твера и върбущи т. И. Б. си и за 1 абрил на импесителните турк туру И хуртамъ массладян. Полиго помојна евал ки и и ст.

гравания въ гонофиалинияъ:

$$C_{11}$$
,  $C_{11}$ ,  $C_{1$ 

При съдавния — POCI, ж. атома сътор во вировите, к. и ий деря атомам хор стейча в же преходии отпримене двух в изку в ПСІ, такъ что получаетен дихдоризохинозинъ;

Предедств при приоти до ворого об кис, ты и формов войта, обис и и вы при приоти и и вы выпости на собителение сителение и подати и и посредствение в селома и и и видом в селома и и в приоти в при видом в селома и и в приоти в при видом в селома и и в приоти в при видом видом в при видом видо

Нь Индолъ С.Н.N.

408 О важности этого сосданения всей ствре его родсива следино уже говори юсь зыше Зависимость между обощуи этими сосданениям видива изъщименным ряда переходовы, оперытых в пости исключительно Байеромъ.

При облабот дълге ( то с тто с), дъотной гвелотой получается, про дукать окие тення облати и в с С Н О Х которым можеть бить, получень ещегнически сладувающих путеме утористый сели, робей мить гри оорьботка сто Ад Х даеть видилы, сомы ливан сма кото, сле получается соот вътствующая кислота:

отвующая кислота: 
$$(H_1 | COC| 2) \Rightarrow CH_1 | CO\cdot CN \Rightarrow CH_1 | CO\cdot COOH$$
 о-киорлегый о-китробенаюмих ракын-

интробензовать на выстановлением по съото от стугом вигра.
Подучаемая возсилновлением по съото от стугом вигра

мърва тарна о отгаватель. Розы тезо превращеет зъзнатить

о-амидобенномиуравьными кислота При возстановлены ципковой пылью и соляной кислотой изах ицко в тто властся вы для к с я и соль С.Н.О.N. при вемь происходять присосдателя, дихъ ат мовь водор да Доксипдоль получается отщен темемь воды и вспосредствет в иль пеустопнявой озами (оминдальсов въкласы, чъмъ дается его строеніе:

Дальныйшимъ возграновлениять дюксиндола при помощи одова и сольной ънслоты получають оксивдодь (П.О.), который вы свою очередь можеть быть также получень возстановлениемъ о-интрофенилуксусной кислоты:

$$C_6H_4$$
 $C_{1}$ 
 $C_{1}$ 
 $C_{1}$ 
 $C_{1}$ 
 $C_{1}$ 
 $C_{2}$ 
 $C_{3}$ 
 $C_{4}$ 
 $C_{5}$ 
 $C_{5}$ 
 $C_{6}$ 
 $C_{7}$ 
 $C_$ 

Наконець оксиндоль гри перегонкь съ цинковой нылью дасть и идолъ С<sub>с</sub>И<sub>т</sub>Х, которому вслодетвие этого приходится приписать формулу. С Н<sub>с</sub>СН (СН, которую можно изобразить тагже:

. С яндаль содержить одно беньодыне ядро, соедикенное съядромь инррода Дайствительно, индоль проявляеть ибкоторыя свойства инфрава. Онь пред ганляеть собой озень слабое осповляне и окраниявается соляцон кистогой въ красаки прыть

Структура индиго устанавливается на основавии образования его изътлориетато взатина, последни получается при деястви РСТ на изатинъ и при обработке цинковой пылью и уксусной кислотой даеть пидиго:

СИ пующие свите ыт югальнам что при соразованы ивдиго двиствительно происходять соединение двухь ослатьовы и алека иры помощи углеродных стом яв. Именого пси можеть быть закже получено ыри поръботь в сърной ыпстотой о-д из игрозения и для астилена

$$C_0H_4 - C = C - C \equiv C \cdot C_0H_4$$
  
 $\downarrow NO_3$ 

и постьдувания возгановления под теннато осливения Но въ этомъ таль объемо возгановать, образувания и под тенна в становать в автором и выстания, уже имбется на одил.

быстре обистольно вы образования водуха же инстроиональной вестью променяю обыт водуха же инстроиональной водуха же инстроион вальных сторовать абышей обыт жоров в формации абонный абонный водухать абоговым обыт ва обору абонный правовать абоговым обыть водуха обыты в собразования в собраз

довен в ни био да ускорен я нао процесса жид вость двлають сыбо гдено ион прибля зонемь задкой взести. У юным выдвливилися писменья и странирують гор поя водой, сущать и жь кидь энебльникуь кубиковъ нускають въ продажу.

Істествен ос индиго израду съ и плителиному который собственно говеря и предсталлеть обой синвос красъу ссинсе индигоз, сотеркиз к слу красное бурое индиго и клесобрадос вещество, отсриовый клей жи вещества можто удалить кри номощи воды, сипрта и вдихъщеловы ари чемь от истея перастворимый въ этиуъ растворителяхъ чистый индиготинъ.

Бысовал цына видиго обустовила мисти понытья приготовить этоть пигменть селене систеническим путум. При и мощи слідующаго мелода примышемно "Буря гой личникий и содовой фабрикой" искусствение илиго потучаства настолько деневымь, что можеть консарировать на рынкі еъ серественнымь Бурому пудко прибавить, что продукть синтеза предлавляеть забот личный пидиоглив, что представляеть большія удобства для вращенія.

Антраниловая кистога состаняются прежде всего въ фенелилицинкарбоиовую кислоту:

$$C_{0}H_{+}^{+}C_{0}H_{+}^{+}C_{0}H_{+}C_{0}H_{+}C_{0}H_{+}^{+}C_{0}H_{$$

о-фенилгинцинкарбоновая кис.

родом) во дуда вы водино этого списевь ведино сдълател в зурживань потому что илидень болть сис обт получать сравнитель во је изв. антраимликую си тогу. Она издучастеч изв. фламской гислоты иј в ломо ди фтаими до 360 г.ф. длежат де вие ота получаетел при одислежи пафтирина

Изготинна представлена сбою темпогодов порошока, доборда иминя при грев и му покрасный отгазова. Ва разраженномы пространетвь обработа из постоя возможнамы опредации упресте сто нарова. Палиотины можно перегрида, провать изы интробет вса или анилип оны растворяется даже ва киницей уксумента интробет вса или анилип оны растворяется даже ва киницей уксумента наследа. Вы большинству пругат растворительно оны не растворимы. Одавьо щи крашени необходимо имить красящий инпленты вы раствора, доторымы продинавление окращиваемая дань. Сы этой цылью индиго мужно пределить обработьой сърной кистория вы растворимым сульфокислены. Окранивание самимы синимы индиго ведется изглари и до

с иль поръ при лемоци "вициговью загора". Голубое видиго при востанация присоединяеть два атома водорода и превращается въ 6 г.дое и а тиго С.И.О.Х., бълое вриста плячесьое вещество, которое растворяется въ прегочаль, т.е. обтидаеть фенольнымъ харавтеромъ. Этоть щеденяю растворь при доступть висторода воздуха съства превращается въ голубое индиго по уравненію:

$$CHON + O = CHON + H_2O_2 (392)$$
.

1 ети окраниваемую ткань прозитать этимь кделочавить растворомь и выклеять на воздухъ, то голубое падаго образуется непосредственно на воловнахъ ткани и крычко пристаеть дъ нимъ.

Возстановление то губото нициго вы бълос правила, ется тогда, когда пужно арасыть шереть, бумагу язы шезкъ, при чемъ для первыхъ двухъ утобиве правизодить при домощи созей гадросървыетой анелоты с"Исорг. Хим." п. 82)

Растаоря приковой соти ги фостринстой кисторы разбавляется наблочи и астичено мотока, при чемъ выплудеть гидрать овист цинка, водет водо проструктивате к събъл васемть ра тергое съ водой индиго, годърают до 60. Възивсколько минуть подутается сильно концентрироветть не толябы растворь бълато индиго, готорый разбавляють насколько нужно водой.

### Алкалонды.

410. Во многих разолось нахолого обронью вещеска, обптаю са основнымы хидо стомы и обсью часто имеющия чремычанию едианым состава Имы дають о аресла бано адказей, эте жо осоощение перты сымыша и садела. Тх. вромень к ито также бощее зазванее расписиональное ють обще за ещым, вырту и хул в и готамы, составы которыхы быль неизвъстень.

Эта вистоты можно отвести ка разлилами каксамы соеция и и са принцесть и ва времятически ота вид многовоющия кистоты, торбо акта ке было объеково и детальномдовь ято од илые претегавителя или привадлежате ы детальномы к ассамы Одноко бот избитио иль и их можно объести къ и при дина схинония или избинлията и потыко объеково съзначество их отпоситель дина вческом ряду Изтоторые и и последиять были опредны раньше напред бетанию мускатоны, хоникь, кофенны и теобромидь здась мы раземотрямы и веколько бънке только изкоторые изъ тых алкалондовы, которые являются про-мунодными ипридина.

Они актямо я зобственье то помдами вт от и соть цатихь наываемых растин выми сегова нямы

#### Общія свойства.

411 Одина и вста же заладенда радко всречается ва растенияха растичных семейства много семейства растения совершенно не год разатичных семейства много семейства растения совершенно не год разать альалондов. Почти вса альалонды нах дятся въ двусъменодствених растениях Только явлотрые ята адкалондов жизан (конашь повыших растениях Только ястверты и криста гичны, мно и эпически съвтения и всегда вращають в юскость и ыризаци вліжо, только вы ыдфискцючения встра сного право усщающе Всь адкалонды длогь щетавко растиони в обладиоть горьким, колому на больностий случаеть они перазворимы въ водь боль или менае растворимы въ «фирт следу растворимы въ спирт. Въ щелочахь они по больней чясти всрастворимы по тесь растворимы въ спирт. Въ щелочахь они по больней чясти всрастворимы по тесь растворимы на тельстворимы по тельс растьоряются соди,

I PRAFE TO HETS TO VET FRE SPACE HE SOLD WAS PACKEDOSE COME AS TOOLE & PASSION FACE OFF AND ASSESSED TO BE ASSESSED FOR A STANDARD BY A RECEIVED BY A RESPONDE OF A STANDARD WAS A STANDARD BY A RESPONDE OF A STANDARD WAS A STANDARD BY A

ов оприменяющий администрации выпражения опростивания объем выпражения опростивания объем выпражения выстражения выпражения выстражения выпражения выстражения выпражения выпражения выпражения выпражения выпражения выпражения выпражения выпражения выстражения выстражения выпражения выпражения выпражения выстражения выпражения выстражения вы

Operation should be as now as assumed that is need that cannot be about the composite of the statement of the composition of th

Большинство альаловной представляють обмо гретильне аминь и слъдовательно дають продукты присоединения съ одистымь метиломъ изтъли одистымы метиломъ изтъли одистымы метиломъ изтъли одисты из первичиато амина Многе адкаломды содержать эфиры кислоть или метокси выми рушны, первые одисталяются при обмыликани снагравание съ освованиями или кислотами», послъданя при вагръвав и съ годистамъ водородомъ, при чемъ получается одистым мезиль Гидровсильных группы можно овъ

редалить обычным витемь спри помощи хлорангидридовъ вислоть или ангидрида уксусной кислоты». При сухой перегоных или награвании същиньовой пылью часто получаются замъщениме пиридины

Струклура многихь алькалопфыт, вслыдствие ихъ крайне свожнаго состава, еще не мала быть вългасна, а вслыдствие этого пока не возможна ихъ раціональная классификація.

412. Полученте лакалондовъ изт растенти производинся по большей части струблиция образомъ: медко наръжинием части растени комъщаются въ веровкообразити сосудь, вижнее отверсие которато затыкается кускомъ стектовной ваты или корати; затъмъ стружай обливаются подкисленной вотой, которая меденно просачивается черезъ то етый слои экстратируемато лещества и стекаетъ по каплямъ черезъ нажнее отверстие Объянсвенно однавременаю съ алкалондами въ настворъ не реходать питмента, услеводы, неоргами еская соли и т. д. Бели алкалендъ летучъ или трудно растворимъ, то кислую лицко тъ можно сдълатъ пасточной и въ первомъ стучат отогвать алкалондъ съ водянымъ наромъ, в во второмъ отделить фальтрованиемъ. Но большей части для дальпъйшей очистки приходится примънять многократилю перекристаллизацию самого алкалонда или какон-нябудь его соти

#### Отдъльные алналоиды.

- 413. Кованнъ СН. У Спытель этого согдинения быль уже описанъ (398). Конинъ находится въ болиголовъ (Conum maeulatiam). Онъ представлаеть собою бездвътую жидость съ точкой кинфаня 167°, мало растворимую въ водъ и очень ядовитую кон анъ объедаеть кеприятнымъ одуряющимъ запахомъ и острамъ вкусомъ.
- 414 Никотинь С.Н., у ведержится вы лиськог и съметаль табака свизинымы съ ябло пол и ламонной кислотами. Оны представля егь собов мастымостью белийтимо жагрьость, пращающую из пол втыю, легьо распюримы вы воды и махаеты табакомы, Запахы свъяспринотовлентамо предарата торт сто слабке тымы у старато точка киными 240 с., очене ядожить, на воздухт буртеги Тепера пинотину при писывають слядующую формулу:

т. с полизають, что онъ сотерти в одно гит от глазиривается дро пиррола ст метильной тран и ст. ст. из и одно 3 кимъщенное ядро иградава Затьи в допольных указываеть от от от онизонию фольму влимор в и фать поднородний от онизональной даеть польност интерропростои. Образований образовании образова

445 Атровиль СП.О У сотержитея вы велиямы эго умы (Афгора bellagon.) и нь коль шух плотахы дурмана (Dabira stramonum) Опы представляеть собод крыстальнческое тью, и гожим при 115.5 и очень ядокить При вимскании вы стал разветенныго раствора агропына зрачокы сильно расширяется, чычь пользуются при личении сталь лего иних оптическа недальнего. При нагрывани съ содиной кистой или растворомъ билаго кагра до 120 она присоединость воду и расщедляется на тропинъ и троповую кислоту:

$$C_{17}H_{25}O_{3}N + H_{2}O = C_{8}H_{15}ON + C_{9}H_{10}O_{8}$$
. троповая кисл.

Нода двистмемы соляной кислоты онь образуется вновь изъ этихъ продуктовы расидендения. Значить, атробины вужно разсматривать какъ сложный эфлры, какъ троповокислый тропины. Строение троповой кислоты и вебстно; она представляеть собой 2-фенил-β-оксипропоновую кислоту

т е онь состоить изъ семичленнаго кольца съ находящимся посреднив его "алотнымъ мостикомъ".

Къзгой формуть предложеной Вильпитеттерому принци когда быти наидены продукты разложены тропика 1) метилеук допимидъ [

чимь было доказано присутстые пиррозидиновато ядра

2) Тропиция в, который получается нагрыванемы сы кулмы ка ли или разбавленной сърной ынслотой съ отщевлениемы НО:

$$C_3H_{15}ON - H_2O = C_3H_{13}N.$$
 тропиява

этогь троиндинъ можно перевест въ 2-эти ширицинь (П), что и доказычасть чет въ гроиниъ находител одно инридилное кольцо

ды овинь (см. няже), который предлавили собою карбовся пированный троинив, переволится вы суберовы (П), чемы ясле доказывается прысутстве вы молемлів гропива семпующило кол, да углеродилу втомавы, что гропивы представляеть собою трети вососнование и содержить одю, тадровським группу доказывается обычатьмы путемы

$$\begin{array}{c} \text{OH}_{1}\text{-}\text{OH}_{2}\text{-}\text{OH}_{1}\text{-}\text{COO} \\ \text{CH}_{2}\text{-}\text{CH}_{3}\text{-}\text{CH}_{2}\text{-}\text{COO} \\ \end{array} \\ = \begin{array}{c} \text{ChCO}_{1} + \begin{array}{c} \text{CH}_{2}\text{-}\text{OH}_{2}\text{-}\text{OH}_{2} \\ \text{CH}_{2}\text{-}\text{CH}_{2}\text{-}\text{CH}_{2} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ = \begin{array}{c} \text{CO}_{1} + \begin{array}{c} \text{CH}_{2}\text{-}\text{CH}_{2}\text{-}\text{CH}_{2} \\ \text{CH}_{2}\text{-}\text{CH}_{2}\text{-}\text{CH}_{2} \\ \end{array} \\ \end{array}$$

При остроением скиничения колоти на мосто образавания под колоти и выставондением в долучением заклуб формация домнициона под получает у усеро карбоновая кислота

$$\begin{array}{c} \mathrm{CH_z\text{+}CH_z\text{+}CH_z} \\ > \mathrm{CH\text{+}CO_z\text{+}H}. \\ \mathrm{CH_z\text{+}CH_z\text{+}CH_z} \end{array}$$

То ж. амал ки тоту часты и овершенно пругимь путемь, а именно дъйстви и пламовечна о фиры на белеоть При точь пелучается начала псевдофенилуксусный эфиры:

$$C_8H_8 + N_2H_{C_3}C_5H_8 = CH_2CO_2C_2H_8 + N_2$$

соответствення по при му в се в се, у принавается на изочерную наоресияуко ум кисл гу П ва за сеергата одно переняльное смилле ту кольцо, така вакъ гря зочет оне ин за те, у пить ва субергаждебовлую од доту

Трупа тус а пура сенте жув в про того сь таков ци-

I CH, CH, CH, CH, MI, 
$$\rightarrow$$
 CH, a , CH, CH, NH, NO, H

THE ROTORTS:

$$\leftarrow {}_{1/3} \rightarrow \text{CH} + \text{CH} + \text{M}_{2} + \text{NO}_{2} \text{H} \implies \text{CH}_{2/6} \rightarrow \text{CHOH}$$

Соверт этно диато де на выструкти причения восьми членным.

417 Поданят С.И.О.У Вы истыха кока (Erythroxylon coco) сдержитея изстольто развиных закалондовь, между готорыми навоодае инвестоль коллин закальнах онь служить для вызывания мастной пременной заказаний бев кристатичень, легко растворается вы сипраз и илави, с ща ов При нагозали и съ краназми киспотами отщеплаются одна бензин, ная в слих метильная грани и подучается эктолия в СПОХ тэтому комлинум жио прини ать формуту. СНОХ ССП.

Кокрона можета быт, получена вветен сма беда и свой и метильной групить въ экгонинъ.

418 М з рапил Моградии С И О Х вредставляеть собою извыстный издавих элгаризь. Она быть получень въ 1806 году Сертюрнером в изволя. Оны представляеть собой затверджиний моточный собъ извоставляеть какон в Рарамет кольней опредставляеть собой чрем галио стожную (мф. в сотержандую между прочимы каучувы, лиры смоты, тумии, самары былки, минеральныя сми, иткоторыя органичеств пистоты и г д вмфств съ громаднымы количествомы альалондовы. Изводать и стертациям в опи запалондовы морфици завимаеть по количеству первое мфсто Ости сотержить въ среднемы 10 в атого запатонда Кодей и являетет можметиловымы эфиромы, в теобличь тиметиловымы эфиромы мерфина.

Морфиять вристаличентя изавится при 230 илохо раствој имъ въ водѣ и обладаеть болесто виодими и наркотическими свойствами На основании реакц и морф гла можно сфлать выводъ, что изъ трехъ зактючатющихся въ немъ вистер дибуь атсмовь одинъ связанъ ил видѣ фенольчаю пидрокента срастворимость въ фикъ щелечахъ, второн въ видѣ счирто заго тидрокента и трети представляеть собой внетерсда эфира в и лерегонъв надъ доколой пы перегонъ подумается фенантрекъ Старъ что фриула мурбияа чожеть бъль представлена.

$$C_{*}H_{*}O_{*}N = CH_{*}MC_{*}HOHOH_{*}HOH_{*}$$

При обработка юдистымы металомы вы щеточномы раствора происходить мети проване по тидрокез ву фенета, а также дри остинение СП<sub>о</sub>Л кы азогу. Сты совятельно морфилы третечное основание. Подученный продукты тож и ствень сълюдменналомы водения. Если стольши вы воднымы растверомы вдкаго натра, то виздалиется ПЛ, при чемы образуется новое третичное основалае сълымы же числомы углероджамы ятомовы навываемое мети вморфимети вомы

Послъднее же соединенае при нагръваните удсусныму анги пры фомъ распадается на осзазотнетую и азотъ со тержащую части. Первая пред ставляеть собою монометиловый эфирь доксифенантусна, который дальи айшимъ введенемъ метальныхъ гумпъ можетъ быть переведень въ по
лучаемый синтетически диметилморфоть (395), чъмъ и устанав авается
его структура Азотсо тержащая часть оказывается оксинадиметиламинъ
СП ОН-СП •Х(СО))

Комбинациі этихь и многихь духихь фактовь правелі кь слідующей структурной формул'в морфина:

которую пока можно считать върной и сообразно которой морфинь должень быть частично гидрированнымь доксифенантреномъ съ эфирообразносиязаннымъ кислородомъ, соединеннымь съ гидрированнымъ пиридвиомъ, имфющимъ метильную группу у Х

Наркотинъ  $C_9H_3O_2N$  пость морфила представляеть вторую главную составную часть опы с коло 6 г. Онь кристалличень, плавится при 176 и не очень ядовить Наркопинъ представляеть собою только очень слабое (четырех самъдсвиое) основане, какъ какъ его соли легко гидролизаруются. Наркотинъ содержить тря оксиметильныхъ группы, и поэтому его можно изображать:  $C_1H_1O_1N(OCH)_3$  Соединение  $C_1H_1O_1N(OCH)_4$  называется норъ-наркотиномъ. При гидролизь наркотинъ даеть ангидриды мекониновой кислоты  $C_1H_1O_4$  и коларияль СНО  $N_4$  который при дляствия брома превращается въздибромипридинъ. Котариинъ представляетъ собои производное изохинолина.

419 Хиппиз С. Н.О. М., Въ корф ифкоторыхъ деревьевъ, отпосицихся къ родамъ Сисьова и Remva, находится больное число алка допдовъ, изъ которыхъ выдълены 24. Въроятно въ корф содержится еще ифсколько. Между ипин хининъ по своему противолихорадочному дъйствію занимаетъ первое мѣсто. Изъ прочихъ въживішимъ является цинхонинъ С. Н., О. М., такъ какъ онъ похожъ по своему дъйствію на хининъ, но слабъе его. Прочф алкалондовъ, кора этихъ растелій содержитъ раз-

дичных кислоты: хиппал ыклота, хиновиновая и т. д. и индифферентныя соединения (хиновия ы, красная хина и т. д.)

Хининть очень мало растворимь вы водь, вращаеть ил. лод. ваймо, из и омы состоянии илавител при 177, а съ тремя монегулами кристаллизаціонной воды при 57°,

Хинина предлазляеть собою сильное оскованіе, ва которома оба атома азота свистны третизнымь образомъ, и сосдиняется съ двумя экнивальниями кислоны Упшиновыя соди флуоресцирують ва разбавленныхъ растворах веникольнымъ синима цвэтомь и это яклене можеть служить для расподнаванье хинива. Структура хинина выяснена главнымъ эбразомъ иж и сованими. Конита и Скрауна Первый предложнить для него слудующую формулу

которая между прочимъ объясияетъ слѣдующія свойства хинина: силавлевлениемъ съ ѣдкимъ кали получаєтся хинолинъ, р-метилхинолинъ слепидинь), р-метоксихинолинъ, которые получаются изъ части 1 формулы, и р-ютилипридинъ, который дается частью П молекулы. При окислени получается «-β-у-киридивтрикарборновая кислота, производимая тоже отъ 1. Затѣмъ хининъ является двутретичнымъ основаниемъ, содержитъ одну гидроксильную одну метоксильную группы и двонную услеродную связь, что доказывается его реакциями присоединенія.

**420.** Стрихиниъ  $C_x H_2 O_x N$ . Въ евменахъ Nих хоміса находится три алкалонда: стрихиниъ, бруцинъ и кураринъ, представляющіе собою сильные яды.

О структуръ курарина извъстно еще очень мало, хорошо изучено только его физіологическое дъйствие. Въ малыхъ дозахъ онъ производить полный параличъ двигательныхъ нервовъ.

Напротивъ, стрихнинъ и брудинъ производять ведущия къ смерти страциния судороги, т. е. сокращение мускульной ткани: поэтому курари помъ пользуются, какъ противоядиемъ двухъ другихъ ядовъ. Стрихнинъ илаветея ъри 265, кристалличенъ и исчти перастворимъ въ вод Онъ ърсдетеллет собою одноатомвае третичное основане, только одниъ изъ его дъууь атомог дога обладаеть основными своиствамы. При сплавленой ст възимь кали страхнинъ даеть хинолинъ ы видеть, при перегонова ст и вестло получается β-никольнъ (398), при нагръвании съ инъковой пълько солучает в между прочимъ карбаюль (389)

### Предметный указатель.

Адициновая кислота 166, 403, 433, Адреналинъ 390. Азеланнован кислота 145, 166, Азиды кислотъ 109. Азобанколъ 335. 368. Азоксибензодъ 335, 338 Азопигиенты 368. Азосоединенія 335. Авота опредъление 5. 7. 8. Авотированияя известь 281. Авотистыя соединенів 71. Авульминован кислота 27% Аконитовая кислота 181. Акриловая вислота 142, 143, 209, Акроза 236. Акроленнанијакъ 148. Акролеинъ 141, 147, 159, 456. Активированіе кислорода 346. Активиость оптическая 57. Аланинъ 210. 221. Ализаринъ 437. Алкалонды 463. Алкоголять натрія 45. Алкоголяты 59, Аллантоннъ 296. Аланденъ 134. Аландовый спярть 141, 159. Алиллъ броинстый 189. " , галондовам вщениыя 139.

" іодистый 139, 159.

скринстый 141. сърнистый 141.
 клористый 139.

Аллилияридинъ 445. Алдокоричная кислота 861. Аллоксантинъ 295 Аплоксанъ 295. Алиавъ 19. Альбунинать 215. Альбуминонды 216, 219,

Альбуминъ 216. 217. вровяной 216.
 молочный 216. Альбумовы 217. Альдегидная смола 118. Альдегидоанніакъ 116. Альдегидокислоты 263 Альдегидоспирты 231. Альдегиды 109, 116.

Альдегиды двойные 225. Альдивы 346. Ааьдовы 231. Альдоксивы 114. Альдоль 118. Амигдалинъ 279. Амидивы 109. Амидовнобенновъ 357. Амидоавосоединенія 357. Анидобарбитурован кислота 236. Анидобенволсульфоновая вислота 377 Амидобенвойныя кислоты 391. Анидовалеріановая кислота 221 Амидовъ галондованъщенныя 108. Амидоглутаровая вислота 211, 221 Анидогуанидинъ 294. Амидоизобутилуксусная кислота 211. Авидокислоты 169. 207. Амидокоричный альдегидъ 157. Амидоксимы 109. Амидоминдальная кислота 460. Амидопротоновая кислота 210. Амидосоединенія многоатомими 368. Амидоуксусная кислота 209 Амидоувсусный альдегидъ 262 Амидонитариан кислота 211. Аниды кислоть 107. Амиленъ 125, 128, Аниловые спирты 48. 55. Анилъ 56 \_ первичный 62. Акидолъ 382.

Анализъ органическихъ соединеній 4. Ангидриды кислоть 101. , обранование 172 Анизовъ 324. Анвлиды 329. Аниликовый голубой пигиенть 423. Анвлинъ 330 Антидіавосоединенія 351. Антивинная кислота 202. Антипиринъ 455. Антифеоринъ 329.

Аиндофенолъ 388. 382

Амилондъ 260.

Аниам 71, 74,

Авиловые алкоголи 47, 48.

Аммонійныя основанія 72, 76

ALTERNATION BRIDE BRIDE STATE A maio 1 437 Анграмын в 4.5 Антраценовое масло 315. Антраценъ 439 Аннютца аппарать 23. Анэстезія 67. Арабоновая кислота 237. Арабинова 236. Аргининъ 221, 294. Ароватическія соединскія 303. Арокатическій рядь 32 Арсенобензодъ 340. Арсипобеннолъ 340. Арсины 82. Арсонісныя основанія 82. Асинистричный атомъ авота 333.

" углерода 57 Аспарагиновая кислота 211. 221. Аспаратияъ 211. Аспиринъ 353. Атомность 20. Атропиять 466. Ауксохронныя группы 369. Ацетали 117, 155. Апетальдегидъ 111. 121 Ацеганидъ 108 Ацетанивидъ 329. Ацетанитриль 86. Ацетилацегонъ 228. Ацетилендикарбоновая кислота 179. .\ и иленъ 134. 136 Ацетилкунаровая кислота 348. А етилуксусная вислота 261.

Ацетиль 92, пористый 100, Ацетонилацетонь 229, 267 Ацетонь 111, 124, Ацетониль 111, 124, Ацетониль 347, Ациальбувинь 215, Асі-динитрогань 324, Асі-динитрогань 324, Асі-форим 328,

Ацетилфенетидинъ 382.

Барбитуровая кислота 296.
Барда 50
Байера реактивъ 126.
Боедынный порокъ 262.
Боедыный порокъ 262.
Боенана аппарать 17, 19.

перегруппировка 115.
Боенальянтіоненнъ 349.
Боенальдегидъ 345.
Боенальдоксинъ 349.
Боенальдоксинъ 349.
Боенальдоксинъ 349.
Боенанидъ 341
Боенанидъ 336
Боенальнинъ 336
Боенальнинъ 336

Бенанлиденъ клористый 345, 360, 362, Бенандовая кислота 425, Бенандовый спарть 321, 323, 345, Бенандъ 425,

водистый 320 каористый 420 Бензиндоэфиръ 344. Бензиндоэфиръ 347 Бензогидроль 347 Бензоилбенвондная кислота 435 Бензоиль 425. Бензоиль 307. 317. 399

производныя 312.
шестибровистый 363
шестиххористый 363

Okt Den, santeman, Бензольное кольцо 310, Бензонитрикъ 342. 344. Бензопурнуряновые ингиенты 480. Бенвофеноновскиъ 349. Бенвофеновъ 317. 418. Бензохиновъ 365. Бенвойная кислота 319, 341. Бензойная спола 34% Бензойной кислоты вигидридъ 344. Бензиннаконъ 347. Берлинская дазурь 5. Бертло синтевъ 33 Бетаниъ 210. Бискутины 83. Біовы 231. 247. Біуретовая реакція 216. Біуреть 290. Боковая цепь 312. Болотный газъ 33. Борнеоаъ 416. Борниять іодистый 417. Брассидиновая кислота 145, 185. Брассиловая кисл. 166. Броженіе 253. Броивцегилиденъ 140. Броибензосульфоновыя кислоты 377. • Бромиаленновая кислота 178 Бронофориъ 152. Броипропіоновой кислоты маобутиловый эфиръ 191, Броифунаровая кислота 178. Бруциявь 470. Synara 260. Бутанъ 34, 35, 38, 43 Бутилацетиленъ 134. Бутиленъ 125. броинстый 131. Бутиловые спирты 48, 53, Бутиать 35. " первичный 62.

первичный 62.
Бутириять 92.
Бутировый альдегидъ 110.
Голировантовъ 187.
Бътма молекулы строение 220.
Бълки 213.

Бълковыя вещества свертыв. 216. 217. Бихиета ворона 25

Ваяелинъ 36. Вакуунаннарать 251. Валентность 20 Вааеринъ 92. Валеріановая кислота 170. Валеріановый альдегидь 111. Ваниливъ 390. Вильфарта истодъ 8. Вилльямсона синтевъ 64, Виапловый спирть 140. Винилуксуеная кислота 144. Виниять бромнетый 138, 139 " хлористыя 139. Виная кислота ливая 200. правая 198. Винныя кислоты 194.

Вивным кислоты 194.
Винный кажень 198.
Вино 50.
Виноградная кислота 200.
Виноградный сахаръ 236.
Вителинъ 216.
Вишцевай клей 236.
Віолуровая кислота 296.
Волка 50.

водорода опредъление 6.
Водорода опредъление 6.
Возстановаение злектрич, токоиъ 336.
Воскъ 59
Вращение плоскости поляривации 30, 56.
Вулканивирование 287.
Вурца реакция 34.

Ганован нода 314. Галактова 243 Галактоновая кислотв 243. Галовдгидрины 163. Галондопроизводные Бб. Галдовая кислота 364, 185. 1 алондобенвойныя инслеты 379. 1 элондовъ определение 5. 7. Галоидопроизводныя 61. Галондофеновы 378. Галохровія 421. Гаттериана реакція 389. Гванколъ 363. Гвоздичное масло 390. Гексагидробензойная вислота 404. Гексагидрофеновъ 405. 1 th 17 13/1 15 Гексаконтанъ 38. Гексаметиленъ 404. Гексанъ 34, 38, 44, Гексвоксибеннолъ 365. Гексахдоротанъ 154. Гексиленъ 125. Гексить 231. Гексовы 237. Гексоновыя кисхоты 231.

Гексотріозы 231. Геліантинъ 371, Генатияъ 218. Генинъ 21%, Гемоглобинъ 216, 218, Гентріакованъ 🔿 Генэйкозанъ 38. Гептанъ 38. Гентвленъ 125. Гентиловая кислота 206. Tenrosa 236, 244, Гентонован кислота 236, Гераніоль 148, 40%, Геранийная кислота 148. Гегероциклическій соединенія 441. Гидравиды кислоть 109. Гидразины 331, 351, Гидразобензолъ 335, 339, Гидразосоединение 335. Гидробенванидъ 347. Гидробенаолъ 425. Гидроксамовая инслота 80. Гидрохиновъ 363. Гипоксантинъ 297. Гиппуроваа кислота 209. Гистидинъ 221. Ганкогенъ 260 Глюкоза 238. Гликоколь 209. 221. Гликолеван инслота 188. Гапколи 155. Ганколидъ 188. Гликохьальдегидъ 235. Ганколя хаоргидридъ 157, Ганкопротенды 216, 218, Ганцериды 160. Ганцериновая киса. 157. Глицеранъ 97. 157. Глицероза 235. Ганцерозавонъ 235. 1 ліоксаль 225. Гліоксилевая кислота 263, Гаобуаним 216, 217. Глупениъ 222. Глутанинован кислота 221. Глуганинъ 211. Гаутаровой инслоты ангидридъ 172. Глутияъ 219. Гаркозавонъ 238. Глюкозачиновая кислота 263. Гаюкозамянъ 202 Гаюкозиды 249. Гаюкововъ 241. Глюковы ацетохлорист. производи, 247.

Гликоновая лислота 238, Гонологическіе ряды 37, Горькониндальное насло 340, Гонофталеная кисл. 459, Гонофталиниям 459, Гоноциклическія соединенія 441, Горчичное насло 283.

Гофиана реакція 87. Гофиана способъ 14. Графить 19. Графить 19. Грамучая вата 262. Грамучая кислота 284. Грамучая ртуть 284. Грамучае саребро 284. Грамучай студень 161. Грамыяра методъ 84. Гринть зам'ященія вдіяніе 400. Гуминовыя вещества 244. Гужиновыя зещества 244. Гужиновыя 203. Гужинять 218. 297.

Двойная связь углерода 128. , Ізусвринстокислыя соединенія 113, Двуккоргидринъ ганцерина 163. Девоксикофенить 300. Декаметилендикарбоповая кисл. 166. Деканъ 38. Декстринъ 258. Денатурирование спирта 62. Дериваты 33. Дециленъ 125. Діэтизсульфонъ-диметилиствиъ 124. Дефлегиаторы 28. Дибензалькетогексаметиленъ 40%. Дибензиаъ 424. Дибифениленатенъ 419. Диброипроизв. брассидиновой кисл. 185. Пворомпропанъ 154

Дибромэруковая кислота 185.

Диброментарная вислота 177.

Дигидронафталинъ 439.

Двгидронодлядинкарбонов, афиръ 441. Дикарбонильная связь 249. Дикетогенсаметиленъ 405. Дикетоны 227. Диметилалленъ 137. Диметиламинъ 75. Диметиланилинъ 332. Диметилиорфоль 441. Диметиловый эфиръ 67. 168. Динетилпиридивы 444. Диметилипровъ 274. Динвиить 161. Динафтолъ 480. Липитробенводъ 366. Динитридифениядіацетиленъ 461. Динитропафтолъ 480. Дапитрогіофенъ 454. Диппеля насло 441, 450. Дипентенъ 412. Дитіозфиры 70. Дифенидаминъ 831. 1 , тапсткета д 410 Інфенилистанъ 418. Інфенилистенна 334. Дифенилтіоночевина 331. Дифениять 355, 418. Дифенильтанъ 418, 424. Дифенильтиленъ 424.

Дифенован кислота 419. Диффуворы 251. Дихлорацеталь 229. Дихлорацетовъ 230. Дихлоривохинодниъ 459. Дихлоруксусная кислота 182, 183. Діаноамидобенновъ 357. Діаноамидосоединенія 357. Діавобенаодъ клористый 352. Діалонія соединенія 353. Діазонія соли 351. Даваосоединовія 321. Діавоукоусный эфирь 212. Діамидокапроновая кислота 212. Дзамидостилбенъ 425. Дівмиленъ 128. Дівинны 163. Діаставъ 50. Діацетилендикарбонован кислота 180. Діацетилентарная кислота 287. Діацетонавины 123. Дімвопропиль 42. 44. Діокениъ хинона 366. Діокенидоль 460. Діэтилистилисркаптолъ 124. Діэтиловый эфиръ 66. 168. Додекагидронафтакинъ 432. Додекаметилендикарбоновая кисл. 166. Подеканъ 35. 38. Подекилъ 35. Превесный сахаръ 236. Дубильная кислота 216. Дубильныя вещества 385. Дубильныя кислоты 385. Дубиеніе 386. Дъденитъ 161. 243. Дъление органической химия 31. Дфинтельныя воронка 26.

#### Евкалиптовое насло 409,

Желатинъ 219. Келтая кровяная соль 280. Келтый анилиновый авопигиенть 370. Желтый пигиенть Маршуса 430. Жельнопцавеловая соль 168. Киненная сиза 1. Жирныя келоты высшія 96. Жирныя соединенія 38. Жирный рядь 32. Жиры 96.

Законъ разбавленія 99. Ваконъ четныхъ атохныхъ чиселъ 43. Вандмейера методъ 354. Вемляной воскъ 36. Веркальная изомерія 205.

изатинъ 459. " клористый 460. Изоаниловый эфиръ уксусной кисл.102, Изобутиленъ 130. Изобутилъ іодистый 130. Изодибромантарная вислота 177, 178 Изокамфорныя кислота 416, Изокоричная вислота 361, Изокротоновая вислота 144, Изолейцинъ 211, Изомединъ 211, Изомерія 8, 39, 312,

пространственная 59, Изоперовъ число 43. Пломочевина 290, Паопивотиновая кисл. 446 Плопитрывы 86. Изопитровоканфора 416. Наопитровокетоны 227. Наопревъ 137. Изопропилбенновъ 317. Изопропиловый спирты 53, 15%, Наопровиль юдистый 41, 159, Изопурнуровыя кислога 381. Изосаларния кислота 263. Изофталевая кислота 376, Изохинолинь 458. Изоциклическія соединенія 441. Изоціановая кислота 281. Изоціануровая вислота 285, Ивоайгенолъ 390. Ниндовъ галондозаифщепный 108. Пиидоэфиры 108, Инверсія 249. Инвертавъ 251, Инвертный сахаръ 238, 249.

Индиго 330, 461.

" бѣлое 463
Индиготинъ 462,
Индиканъ 461,
Индоксилъ 461,
Индоженлъ 461,
Индофенновая реакція 452,
Индофенновая реакція 452,
Индиканъ 406,
Инулинъ 240,
Иронъ 140

юдбенволъ 321. Годоформовая реакція 152. Годобенволъ 321. Годоформъ 152. Годопропіоновая кислота 182. 183. Гоны 98.

Мадаверинъ 163, 212, Кавеннъ 216, 223, Какодила окись 95, " соед. 82, Калиаппаратъ 6, Каліевыя соединенія углеводородовъ 84, Кальнія карбидъ 283, Каменноугольная смола 314, Камфавъ 414, 417, Камфора 415.

оринстан 416.
п искусственная 115
Камфорная кислота 416.
Камфорновая кислота 416.
Камфороновая кислота 145.
Канфороновая кислота 145.
Кармиель 249.
Карана 414.
Карбазоль 434. 471.
Карбиль кальція 136.
Карбиланны 36.
Карбиланнован кислота 291.
Карбилоль 47.

Карбиланины 86. Карбаминован кислота 291, Карбинодъ 47. - изопропиловый 47. Карбоксильная группа 53, 89 Карболовая кислота 323, Карболовое масло 315. Карбониять 111. Карвакроль 412. Карвоксинъ 413. Карвонъ 412. Каронъ 414. Каріуса способъ 9. Картофельная мука 259. Каучувъ 287. Кератинъ 219. Кёрнера методъ 393. Керосинъ 35. Кетогексаметиленъ 403, 406. Кетогексовы 231. Кетовы 231. Катоксимы 114. Кетованины 123. Кетоноальдегиды 227, Кетоновислоты 263. Кетонное расщеняемие 205. Кетопентаметиленъ 403 Кетопоспирты 231. Кетоны 53. Кетоны 109, 110, 123, Кетостеариновая вислота 116. Книвнія точки опредвленіе 30, Кисанчива соль 168. Кислорода опредвление 5. Кислородъ четырехвалентный 274. Кислоты 88. Кислоты иногоосновным 105 Клеевый сахаръ 209. Kaen 219. Клейстеръ 258. Кодениъ 468. Коканиъ 67, 468. Коксъ 314. Колба дли перегонки 22. Коллагенъ 219 Коллидивы 444. Коллодіевая вата 161. Колдодій 67. 261.

Коллонды 214,

Колонные аппараты 50.

Кольбе синтевъ 172.

Конгломерать 206, Конго красный 430. Конденсація 119. Коніниъ 445, 465, Коньикъ 50. Коричная кислота 360, Коричный альдегидь 360, Коричный спирть 360. Корнеилъ 220 Котариинъ 409. Кофеняъ 297. Коэффиціонтъ распределенія 27. Кракиалъ 235, 258. Кренолъ 323, Кремиій тетралгиять 83. Крекортартаръ 198. Креолотное масло 315. Кристаллизація 28. Кристаллы поевдораценическіе сифшанные 206. Критическая температура раствора 77. Крови пигненть 450. Кроконовая кислота 366. Кротоновая кискота 142, 143. Кротоновый альдегидъ 119, 148, Ксантинъ 218, 297, Кеантогеновая кислота 287 Ксантопротенновая реакція 216. Ксантохелидоновая кислота 272. Ксилиленъ хлористый 387. Ксилить 161, Ксилова 236. Кендолъ 317. Кеплоновая кислота 237, Кунаринъ 387. Кумариновая кислота 387. Кумаровая кислота 387. Кумолъ 317. Кураринъ 470, 1. с ъдаля методъ 8.

Лактамы 200. Нактидъ 187. Лантобіоновая кислота 248. Лактова 248. Лактоны 183; 192. Лассеня способъ 5. Левулиновая кислота 244, 267. Легкое масло 315. Лецитины 164. Лейконовая кислота 366. Лейцинъ 211, 221, 223, Лигиниъ 260, Лисроинъ 35. Лианнъ 212, 291. Лямопенъ 411. 412.

" , нитровохлоридъ 413. Лимонная вислота 206. Линолевая вислота 147. Липпиха полириметръ 31. Лошадиная моча 209, Лутидины 444.

Льняное масло 147.

Магнійорганическихъ соединеній галоидныя производныя 85. Мадера 50,

Малахитовая велень 420.

Малахитовая велень, дейкооснованіе

Малениовая кислота 175, 177, 202.

Малонизмочевина 296. Малонован кислота 160,

Малоновой внелоты сложные эфиры 170

Мальтавъ 254. Мальтобіоновая кислота 248. Мальтова 50. 247. Маниять 161. Маниогентова 244. Манногонгоновая вислота 256. Маниова 242,

Манионовая кислота 242, Маниопонола 244.

Маниооктова 244.

Манпосахарная кислота 242,

Маниотетрова 257. Маргариновая кислота 91, 145

Маргаринъ 96. Маренговые лаки 438, Марціуса питиенть 430.

Маско 95.

" искусственное 96. Масло голландскихъ хиниковъ 154. Масляная кислога 95, 99

" " броженія 95.

Маслянокислый этиловый эфиръ 102, Медовый камень 376.

Медъ 240. Мезитиленовая вислота 396, Мезитиленъ 314. 317. 395. Мезовинная кислота 201, Мевоксаловая кислота 267 Месоксалилиочевина 295, Меласса 210, 251. Мелебіоза 257.

Мелантовка кислота 376 Ментанолъ 407.

Ментанъ 407, Ментены 410. Ментовъ 407, 411.

Ментонъ 408 Меркаптаны 68,

Меркаптиды 68.

Метакриловая вислота 144.

Металенсія 34

Металлооргания, соединенія 84. 341.

Метальдегидъ 123.

Метантрикарбоновая кислота 181. Метанъ 33–35, 38.

" , опредъление 83.

Метаположение 312, Метастиролъ 360, Метильнинъ 75.

Метиланилинъ 331 Метилать натрія 60 Метилатанилидъ 331. Метилбутилоуксусная инслета 241. Мотр лептеновъ 149 Мелиядіотияметанъ 44 Метиленъ годистый 153, " клористый 151, Метилизопропилбензолъ 317, Метилкарбилания в 86 Метиакетоны 265. Метилиорфинетиць 488. Метилнафталкиъ 428 Метилновилкетовъ 266. Метиловый эфиръ сфриой кислоты 64, Метилораникъ 871. Метилипридины 444. Метилсукцинимидъ 466. Метилтіофенъ 452. Метилфіолеть 423. Метилъ 35, 40, 62 Метилетиланинъ 72. Мегилэтилкарбинолъ 47 Метилатилиалоновая кислота 170, Метилатилиалоповый афиръ 170, Метилатилуксусная кислота 170, Мейера методъ выдъленія воздуха 13. Миллоповъ реактивъ 216, Миндальная кислога 388. Михлера кетонъ 333, М10апиъ 216, Молекулярнаго въса опредъление 12. Молочная кислота 188. Молочнокислое брожение 188. Молочный сахаръ 248 Моноамидосоединенія 328. Монобромбензовъ 320, Монобромуксусная кислота 182. Моновы 231, 244. Монојодуксусная кислота 182 Монокарбонильная свизь 248 Маноксияъ ЗВВ Монотроція 34%. Монофоринцъ 159. Монохаорбенволъ 320. Монохлоруксусная кислота 182, 183, Монохаоргексаметиленъ 405. Морфинъ 468 Morphium 468. Моча конская 343. Мочевая группа 294 " кислота 244. М чевина 1 288 деп Мина и гипотеза 37 Мультиротація 235. Муравьинофенизуксусный эфирь 271. Муравьиная кислота 85, 92, 159, Мурексидъ 296. Мускарипъ 262. Мускусъ вскусственный 867. Муцинъ 216, 218. Мыло 97.

Mar o real калтевое 97 ядровое 97. Ми омолочная кислога 189, Нагръваніе 20, Напитки спиртиме 50, Напраженія теорія 133. Наркотинъ 469. Насадки для фракціонировки 23. Насыщенные углеводороды 83. Натріевовиченійных соли винныхъ кислоть 204. Натріевня соединенія углеводородовъ Натрій кислый сфринстокислый 113. Нафталиндикарбоновая кислота 429. 11., прить 394, 426. Нафтены 402. П. планинсульфоновая кислота 430. На гинания из 430. Нафтіоновая кислота 430 Нафтовы 426, 429. Нафтохиновы 431. Невринъ 140. Нефть 35. Никогиновая кислота 466 HEADTH F HE г. итранидъ 292. Нигранизинъ 367. Нитранилины 391, Нитрилгаюкозидъ миндальной кислоты Нятрилы 86, 87. Прирадиличности вислога 459 Нитробенвовъ 325. Нитробензойныя кислоты 391. Нитрованианичтиловый эфиръ 440, Нитроглицеринъ 160. Нятрогуанидинъ 294.

Нитродиметиланилинъ 332 Нитрозанины 74. Интрозобеннохъ 837. Нитроводиметизанизниъ 832. Нитровофеновъ 838, 879. Нитроловыя кислоты 80. Питромезидинъ 395. Нитроветанъ 79. Нитронафталинъ 391, 429. Нитропараффины 79. Нитропронаводныя 325. 331. Нитросоединенія 78 Нитростировъ 360. Нитроголуолъ 326 Нитроуретьиъ 292. Нитрофеновы 367. 380. Нитрофеновъ 421 Нитрофталевая кислота 394. Нитролтанъ 79. Нонандикарбоновая кислота 166. Н (атк 3° Н дост 1 1°) Ноноза 286. 244. Норнариотина 46°. Нуклеоальбунны 2.6. 21. Нуклеоновая кислота 218. Нуклеонова 214. Нуклеонова 214. Nux vonica 470

Nux vomica 470 Обиманный в 87, 105, 174. 🦏 🧠 , быстрота 106 Обратимая реакція 102. Обугливаніе 5, 7, Свазовъ 232 () not the 50 () 0, 1 3 . 226 O to 241 Оксалилиочения 295 Оксалуровая кислота • жеанияъ 16× Оксаминовая кислота 169. Оксибенвойныя кислоты 381, Оксигеноглобинъ 218. Оксикоричная вислота 387. Оксинасляная кислота 192. Оксиметилбензойная кислота 373. 387. O Bh Ble c 121 OF W. 114 349 (). 1 i [0] a st) ) On serpential 114 () [e., 1][o i osa kii 'ora 387 Or the standard 558 (1, 11, 10 1 13) () -11 jax -1 130 Ochlish wid O seminar cost 275 C (10 15 38 O THRANK 1 75 O- 125 17 3036 211 С л иновая вислота 142, 144, Оленновой кислоты рядъ 142 Oni# 168. (10 из) в подземенний при во вреж 993 Op an 1 212 221 294 37 Chose, and on an Jon tupe 151 • ртоуксусная кислота 91 О, гоноложение 312. () P) | = × 1 1) O statement 62

Польчата овал ка (3.9) го Польчата (сер. 30) Польчата ка пота 295

Oranger 97 2.4

Or or tail Carina 28

Паралейканилинъ 422 Паральдегиды 117, 123 Паражиндальная кислота 386 Параположеніе 212 Парарозанилинь 422 Парафенолсульфоновая кислота 365 Параффины 35 Параффины циклическіе 138 Парашанъ 277 Пекъ 315 Педаргоновая кислота 91, 145. Пентаметилендіаминт 163—212 Пентанетикент 133 304. Пентанъ 34, 33 Пентатріаконтанъ 34, 35, 38 Пентахлорбензальклоридъ 362. Пентаклороганъ 154, Пентитъ 231 Пентованы 236 Пентовы 236 Пентоповыя кислоты 231. Пектоны 217, Пергаментная бумага 261. Перегонка съ водянымъ паромъ 25 Перегонка 21. 22. фракціонная 22. Перегруппировка семидиновая 336 Перинафталиндикарбоновая кисл. 281. Перисоединенія 428. Перкина реакція 360. Песочини сахаръ 248. Петролеунъ 35. Петролейный эфирь 35. Печь для нагркванія 9. HH80 50 Пигнентное основание 421. Пягиенть 421 Пиклометръ 30 Пиколиповая киса, 446 Пиколивы 444. Пикранидъ Зві. Пикратъ 381. Пивриять клористый 381. Пикриновая кислота 367. 381. 397. Иниелиновая кисл. 166. Пинаколинъ 156 Пинаконъ 456 Пинанъ 414. Пинован инслота 415. Пиноновал кислота 415. Пиперидинъ 164, 442, 446, Пипериновая кислота 388, 446 Пипериять 416. Пиперональ 388. **Пяперонилакролениъ** 389, Пправолинъ 454. Пираволовъ 455. Hr 33 1F 454. Пиродинскарбоновыя кисл. 446. Пиридинъ 441. Пировиноградная кислота 263, Пирогаллолъ 363.

Пярогенныя реакція 112. Пирокатехинъ 363. Пиромелянтовая кислота 576. Пирона производныя 272. Пиросливевая кисл. 448, 419. Пирродинъ 451. Пирроловый пигненть 450 Пирроаъ 447, 450. Плавленія точки опредаленіе 29 Подгораніе 147. Полейное масло 411, Полотио 261. Полимериавція 118. Полиметиленовых соединенія 313, Полицептиды 223. Поліовы 231. Поляриметръ Липпика 31 Порохъ клопчатобуважный 67. Постоянная диссоціанія 99 Постолнныя сродства 180. Приссованный корыв 188. Пробковая кислота 166. Пролинъ 221. Про ал овкар оновал ляс ота 181 П, панъ 34, 35, 38—41 Пр фивы с и еги 140 Пропаргизовый спиръ 141, 148 Пропиланинъ 72. Пропилацетиленъ 136. Пропиленъ 125, 129. хлористый 129. Пропилиденъ клористый 129, Пробизкарбинодъ 47. Пропиловые спирты 48, 52. Процилпиперидинъ 445. Пропилъ 35, 62. іодистый 41. Произоловая кислота 146. Пропіснивъ 92, Произонитриать 86 Проціоновая кислота 53, 85, 99, 182. Произоновый альдегидъ t11. Протенды 216, 217, Протенновыя вещества 214. Протокатехниовая кислота 384. П, поличиновый вльдегидъ 390. Протравы 369. Проэкціонныя формулы 197. Псевдоїоновъ 149. Псевдокислоты 326. Псевдомочевая кислота 296 Псевдопитрилы 80. Псевдооснование 421. Псевдорацемическіе сифивниме кристалы 206. Итонанны 163, Пулегонъ 411 Пуринъ 297, 299 II = RT 3(R), 11) пуровая кислота 296 Путресцииъ 163. Пшорра синтевъ 440.

Р. силче в с остане и 201 203 206
Раффинова 257,
Рвотный камень 199,
Резорциновая жезть 371,
Резорцинь 363,
Резорцинфтаженнъ 374,
Реймера реакція 390,
Роданистыя соединенія 282,
Роданистыя альнать 283,
водородъ 282,
Родиналь 342
Розанилинъ 419, 422,
Розоловая кислота 423
Руберитриномая кисл, 437
Руданчный галь 33,

Салип иринъ 455 Са вы тая вы та 382 темповый тиру 381 Санили вый априлада 389 Салицииъ 180 Ca - 5-1 1 (1, 1 1 222 ( - x a J 254 Cathery die ('align | 1 8 Blue 50) Catalian initia 23% ( Marion 231 257 Re; The Batthe 21: 217 Свин вып алтрь 95 уксусъ 95. Світничнаго газа фабринація 314. Себанновая в. 166. С 12 / й раз сль 75 1 - K 1 4 - 4 - 4 291 Cc 221 Сериципъ 220. Синушное масло 50. 53. 211. Гила кислоть 99 Силикогептанъ 83 Syn- діавосоединенія 351. Санальная вислота 113. 278. , соли 279 Святовнаъ 215. Скатолъ 460.

Скрауна синтевъ 456. 458
Скрауна синтевъ 456. 458
Скрауна кислота 243.
Скрауна вещества 216. 248.
Скрауна 314.

Скрауна 248.
Скрауна система Тико 138.
Солодовий сахаръ 247.
Солодъ 50.
Сопряженная система Тико 138.
Сорбиновая вислота 147.
Спермацетъ 59.
Спиртные напитки 50.
Спирть абсолютний 51.

Спирты аронатическіе 321, 323, . . unemus 49. вторичные 47. , sucmie 59 гексаловый 48 гептиловый 48 древесный 49. ветниовый 48. 49 иприциловый 59. иногоатохные 155 нонидовый 48. октидовый 48 первичные 47. третичные 47. цетиловый 59. этиловый 48. 49. Спонтинъ 219. Стеариновая кислота 91. 96. 145. Стеаривовыя свічи 97. Cina tria it tota 145 FILE DIETES 59 (11161 4 42) C'rat : , 424 Стирал ва счела 359 C u, CF 359 CTRT '4 Bas KD TOT : 382. C1, 11 111 586 471 Christia 39 filiking at dorwyra 41 С, стантивные питвенты 369. Сукцинилонитарный эфиръ 404. Сукцичнукты 173 Сунктамиды 218. Суль, иновыя кислоты 70. Сульфобензойныя кислоты 377. Сульфокислоты 70. 318. . фениздіазонія 377. « "хлорангидриды 70. Сунф на гидраты окиси 69. (") ( налъ 124 Сузьфоны 70. іодистые 69 Сульфохлорансидриды 818. Схело 50. Cyva migrationa 5 Create and antistant 6 CHRITORI 248 C- 135 Chara orangenitor Clark your la 287 .88 t . . . . . . 1 b 287

Тангонерін 268. Танняна 386 Таргронован кислота 159, 194, Тебанна 468. Тенна 298, Температура всимшки 36, Теобронина 297,

Clare ton 1 5

Теребиновая кислота 40%. Терефталевая кислота 376. Терпены 403, 406, Терпингидрать 408. Терпинеодь 410. Терпиноленъ 411. Терпинъ 408. Тетраацетилендикарбоновая инсл. 180. Тетрагидробенновъ 405. Т. раты розы позамина 432 433 Тетрадсканъ 88. Тетранетиланионія окись 76. Тегранстиядівнидотрифенивнетаць 420. Тегранетизондіання 168. Тетраметиленъ 304. Тетраметилиочевая кислота 300. Тетрахдорбеваотрихаоридъ 362 Тетрахлориетанъ 151. Теграхиорэтиленъ 154. Тегразтилистанъ 83. Тетроловая вислота 146. Тетрозы Зжі Тиглиновая кислота 142 Тнае сопряжения система 138. Тиміановое масло 318. Tum 11 323 408 Тировинъ 221. 387. Тіоальдегиды 124. Тіокетоны 124, Тіокислоты 107. Тіоксевъ 452 Тюкочевина 293. Тіотоленъ 452. Тюфенивъ 454. Тіофенъ 447, 452. Ттофенокарбоновая вислота 453. Тіофеновы 319, 323. Тюпіановая кислота 282. Тіоэфиры 68. 69. Тининое насло 318. Тозанъ 425. To vinde 330 Тена пота 345 To o 317 liar a arouti of 1; ( 43 , 1 ) 41 520 T, 17, x 31, 31, 1 111 151 Триброиреворцииз 868. Прифеновъ 322. Трикарбаландовая инслота 181. Триметизаникъ 72. 75. Триметилбеннолъ 394. Триметиленганкодь 155. Триметиленъ 304. Триметнаемъ броинстый 164. Г; вметиленъ цанистый 164. Триметилкарбинолъ 130. Триметияпиридины 444. Триметилуксусная кислота 156, 182, Триметильтилиствиъ 44. Тринитробенновъ 367, 399. Тринитробутилкендолъ 367.

7 4 10 1 11 1 121 Total to 1 иголцетат де, с с 124 , to a above to 124 ", pray over, a rece to 285 Тритіоуглекислыя соли 287. Тритіоугольная кислота 287. Трифениянарбинознарбоновая ин са.373 Т пфениаметиль 424. Трихлорацеталь 229 Трихлорбензикъ 362. Прихлорпуринъ 299. Трихлоруксусная инслота 182, 183. 7 - 20 T - it is a since and and 2 ? Тріатвианинъ 76. Трізтилфосфина окнев 81. Тріэйкозанъ 38. Тропидинъ 466 Тропинъ 406. Троповал кислота 466. Тростинковый сахаръ 249, 250 Тройная связь 134, Турецкое крашеніе 438. Тяжелое масло 315.

невасыщенные 124. предъльные 35. этиленовые 124. Углекислоты производныя 286.

Углеводороды васыщенные 33

Углерода двускись 286. закись 170. попредъление Б.

Углеродная цепь 42.

" вориальная 42. Углеродные атомы трехвалентные 131. Углеродъ 19.

четыреххиористый 151. Усоль висобили 15

Уголь аморфиый 19. Угольная кислота 416. Уксусная кнелота 98, 99, 182.

зедяная 94.
 скорый : особо полученія 93.

уксусновногае желже 95. Уксусновногая соль алюнийя основная 95 Уксусновистый овинена, 95

Уксусновислый свинецъ 95. Уксусъ 93.

" древесный 94. Уксусный альдегидъ 121. Уксусной кислоты ангидридъ 101. Ундеканъ 88. Ундениленовая инслота 142. Унденилент 125 Урентовислоты 295 Урегант 291. Урохлораловая инслота 230.

Фараоновы визи 282. Фелингова жидкость 199. Фенантренкарбоновая инслота 440. Фенантренхипонъ 439. Фенетолъ 325. Фенизаланииъ 221. Фениларсиновая кислота 310. Фенилацетиленъ 360. Феннагидравинсульфокислоты 858. Феннагидравинъ 116. 358. Финлагидразовъ 346. Фенцагидроксиланинъ 338. Феннаганцинкарбонован киса. 463 Фенихгорчичное масло 834. Фениадинетилпиразоловъ 455. Фенилендисульфоновая кислота 363. Ренилендіанинъ 368. Рен в св. и ват кислота 426 de Riderkini and 1 320 Фентулти и да та к 155 P . 1 1 1 . 1 . 1 . 11 Ренц · \_/ метавт 326 Privately one may be a suma 440 Реги овый фир в 321 Фенилоргутное соединение 541. Фенилиропіоловая кислога 360. Фенилуксусная кислота 345. Фенилуретанъ 334. Фениафосфинистан вислота 841. Фениафосфинъ 340. Фенизъ цаоцівновый 334. Фенолсульфоновыя кислоты 377. Фенолфталениъ 374. Фенолъ 321. 323. Фибриногенъ 216 Фиброинъ 220. фиттига спитевъ 315. Флороглюциндикарбоновая кислота 364 Фаорогающинъ 364. Фиуоранъ 374. Флуореновъ 419. Passage 1 419 1 ауоресцевнъ 374. Формалинъ 121. Формальдегидъ 111, 120 Форманидъ 108. Формилъ 92.

Формоза 235

Формоль 121.

Фостенъ 286

Terte atterar a te ta tre Росфениаъ хаористый 340. 1 инобензолъ 840. Фосфины 81. Фосфобенводъ 340. Фосфонія основанія 61. Фриделя и Крафтса спитевъ 315. Фруктова 236. 240. Фруктозазовъ 211.

Фталевая кислота 371. и п., янидъ 376. и п., клоран: идридъ 872. Фталеный ангидридъ 372 Фталенцы 378. the state is 4 1 5 55 10 Pranada Canada 175 Lyn 123 13 (1) (1) 1 (10) 1. п. ван висто в 175 177 2-3 4 \ 0,0 5 119 dy 13) amor, 417 4x дурван лить 448 Футуров 273 448 449

хелидонован кислота 272, Хина красная 470. Хининъ 386, 469. Хинитъ 405 Хинная вислота 470. Хиновинъ 470. Хиноксалины 368, Хинолиновая кислота 447, 457. Хиноновскиъ 379. Ximoria 365 456 VALUE 212 Number 262 Уил вовал кистота 263 Х параль 229 \ 1 | 16 ч. трать 229 1. opavu avn. 1 442 Хлорангидриды 100. Хлорацетолъ 129. Хлорбенвойная кислота 379. Хлористый бенанав 36?. Улорисфенна 800. У армуранский кистоты офары 286. Vis. гроизветы с паровъ 162. V 4011111450 V -- | | M | 66 150. \ →ликрап = 151. V о у альной кислоты фиръ 286. \ . + 0 × 378 V 401 F 161 У плыцикъ возтупищай 21 INCHAORCHAN 20.

ocpational 21

Vin Permit 320

Хронофора 368.

Цезлова 261. Цеплюдова 161, 260, 261, Циклопенталіснъ 305. Циклопентановъ 305. Циклопентавъ 305. Циназа 49. 253. Цинолъ 307. 318 Цинеолъ 409. Цинкиетлять 84. Цинкорганическія соединенія 54. Цинкиропнаъ 84. Цинхонинъ 469. Цинкотилъ 84. Цистеннъ 222. Цистинъ 222. 223. Цитварное насло 409. Цитраль 1 8. Ціанежнаъ 280. Ціананиять 283. Ціана соединенія 275. Ціанбензойная кислота 376. Ціангидридная реакція 186. Ціанистоводородная кислота 278 Ціанистый барій 284, калій 5, 279, метиль 86 нагрій 5, этиль 85.

Ціанистыя соединенія 278. Ціанован кислота 280. Ціануровая кислота 327. 280. 285. Ціанъ 277.

" жлористый 281.

Чай Зеб. Чернильные ортшки 386. Чериваъ приготовление 385. Чернь Биснарка 370. Чесноковое насло 141.

Шеаковый клей 220 Шелкъ 220 Шеляъ искусственный 262. Шоттенъ-Баунанъ 844.

Щавелевая инслота 167. Шелокъ броиный 87.

Звиалиптовое масло 318. Эктонинъ 46%

гланди овал кистла 145 ", задиновая реакцы 145 Page 11 11 219 чаектротитическая дал пап. 1 % "чектролитичестое возстатов, чте 3 Ю. Засктросинтевъ кислотъ 171 Рыширическая формула 11. Энульти въ 279 Эна стопал вистога 91 til repa ollfatta 37 - иан ин 49 205 253 Этолианравание 271 : толь 270 . човиль 374 Эпиклорсидринъ 168. Эритрить 161. Эрленмейера правило 140. Эрукован ки лога 142 115 Эссенціи фруктовыя 102. эта стрикај бол зван кисто а 171 Этанъ 34. 35. 38. 40. Этерификація 102. 107. Этиланинъ 85.

бромистый 375.
Этилать натрія 60.
Этилацетиловь 134.
Этилена окись 157.
Этилена окись 157.
Этилень 125. 127.
"бромистый 138. 154.
"хлористый 129. 154.

гиненных углеводороловь юзорт 125
Этилиде инил ть 111
Этилиде инил ть 111
Этилиде инил ть 111
Этилиде инил ть 44
Этилиде инил ть 44
Этилиде инил ть 44
Этилиде инил ть 5 чб
Этилиде инил ть 124
Этилиде инил ть 60
Этилиде инил ть 60
Этилиде инил ть 64
Этили за 41. 62
Этири за 41. 63. 101.

Юнга Сиднея формула 38.

Яблочная кислота 175. 194. Янтарная кислота 170. " ангидридъ 172. Янтарный діальдогидъ 226.

## Учебники для студентовъ:

## Проф. А. Голлеманъ.

Учебникъ неорганической химіи.

Перев. съ 5 въм. изд. съ пред. проф. Л. Писаржевскаго. -2 р. 25 к.

# Проф. Э. Варбургъ.

Учебникъ опытной физики

Порев. съ 9-го нъм. изд. пол. ред. проф. Н. Пильчикова. п. 2 р. 50 к.

Проф. А. Нечаевъ.

Учебникъ минералогіи Сършеунк. п. 2 р.

# Проф. А. Нечаевъ.

Учебникъ кристаллографіи

(съ кристаллофизикой и кристаллохиміей) — Съ рисунк. ц. 1 р. 50 к.

Учебники продаются во встхъ большихъ книжныхъ магазинахъ.

Вынисывающіе нэъ книгоиздательства "СОТРУДНИКЪ" (Кіевъ, Александровская 27).

- Проф. Е. Гедонъ.—ФИЗЮЛОГІЯ ЧЕЛОВЪКА. Перев. сь допози проф. В Закылюва. 2-е доп. изд. 3р. 20 к.
- Д-ръ мед. Ал. Гурвичъ.—АПАТОМИ ЧЕЛОВЬКА (въ свяли съ эмбрюлогия). Съ рисунками из текетъ 2 р
- Д-ръ мед. Вл. Карповъ.— ГИСТОЛОГІЯ ЧЕЛОВЪКА. (2-00 дополвенное вадавіе). Сътрисунками въ текстъ 1 р 50 к.
- Проф. В. Завьяловъ. -ФИЗІОЛОГІЯ ЧЕЛОВЪКА. (2-ое дополненное подане). Съ рисунками въ текстк—1р. 50 в
- **Проф. В. Завьяловъ.** ОПЫТЫ ПО ФИЗІОЛОГІИ животныхъ

(для практическихъ занятий). Съ рисунками въ текстъ 80 к.

Проф. Р. Шлейхертъ ОПЫТЫ НО ФИЗЮЛОГІН РАС-ТЕНІЙ

сдля практич занятій). Съ рисунками въ текств 1 р.

Д-ръ Р. Абель. — БАКТЕРІОЛОГІЯ (для практических занятій), 1 р.

Проф. А Голлеманъ. ОПЫТЫ ПО ОРГАНИЧ. ХИМИИ (краткое руководство для практическихъ занятия) ц 50 ь

Подробные каталоги изданій по естеств. и медицинъ издательство "СОТРУДНИКЪ" высылаеть БЕЗПЛАТНО по первому требованію. Краткія иллюстрированныя руководства по естествознанію:

Проф. Клейнъ. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМІЯ. Перев. съ пред. проф. К. Дементьева. п. 80 к.

Проф. Клейнъ. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМІЯ. Перев. съ пред. проф. К. Дементьева. ц. 80 к.

Проф. Лунге. ХИМИКО-ТЕХНИЧЕСКІЙ АНАЛИЗЪ.

Перев. подъ редакц. проф: К. Дементьева ц. 1 р.

Проф. Фраасъ. ГЕОЛОГІЯ (динамич и историч.).
Перев. подъ ред. проф. А. Нечаева ц. 80 к.

Проф. Мебіусъ. АСТРОНОМІЯ (съ картой звъзднаго неба).

Переводъ подъ ред. проф. Р. Фогеля. п. 80 к.

Проф. Юнкеръ. ДИФФЕРЕНЦІАЛЬНОЕ ИСЧИСЛЕНІЕ. Переводь съ предисловіемъ професора В. Ермакова ц. 80 к.

**И. Кукулеско**. Элементарный курсъ качественнаго анализа.

Ов рисунками въ текств-ц. 60 к.

Вышель изъ печати новый учебникъ.

**К.** Дементьевъ. НАЧАЛЬНЫЙ КУРСЬ ХИМІИ. Ціна 1 р. 80 в.

### Для высшихъ классовъ средне-учебн. завед.

Проф. А. Нечаевъ. — Минералогія и геологія 2-е дополи. изд.	- 1	. 90	K.
Проф. А. Нечаевъ.—Руков. для практ. занятій по кристал- лографіи (съ сътками для моделей)	- 1	. 50	R.
Проф. В. Завьяловъ. — Анатомія и физіологія человъна. 2-е дополн. изд	— r	. 90	R.
Прдоц. В. Заленскій, — Физіологія растеній 2-е дополн. изд.	- 1	. 80	K.
Ирдоц. В. Заленскій.—Ботаника (морфологія и систематика растеній)	- I	. 80	R.
Проф. К. Покровскій.—Курсъ космографіи съ картой звіздн. неба	1 1	. –	R.

### Для высш. спеціальн. институтовъ.

Проф. К. Г. Дементьевъ. — Нурсъ химіи (неорганической, органической и основ, качествен анализа). . . . 1 р. 80 к.

Главный складъ-этихъ изданій въ книгоизд. "СОТРУДНИКЪ"— КІєвъ Александровская, 27.



## Вышли изъ печати новыя изданія "СОТРУДІ

Проф. А. Голлеманъ. — Неорганическ Переводъ съ послед. изм. изд. съ пред. проф. Л. ПИСАРЖЕВСКАГО. . . . ц

Проф. А. Голлемань. — Руководство для пр занятій по органич

Проф. В. Завьяловъ. — Руководство для про запятій по физіоле ныхъ

Главный складъ изда ій "СОТРУДНИ. Кіевъ, Александровск. 27.

Отявленіе склада въ ПЕТЕРБУРГЪ—Невскій > въ МОСКВЪ-Кузнецкій мо

» въ ОДЕССЪ-Ул. Гоголя 14

ц. 2 р. 25 к.